

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-337417

(P 2 0 0 3 - 3 3 7 4 1 7 A)

(43) 公開日 平成15年11月28日 (2003.11.28)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード (参考)
G03F 7/039	601	G03F 7/039	2H025
C08F220/24		C08F220/24	4J100
220/28		220/28	
H01L 21/027		H01L 21/30	502 R

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全42頁)

(21) 出願番号	特願2002-146290 (P 2002-146290)	(71) 出願人	000004178 J S R株式会社 東京都中央区築地五丁目6番10号
(22) 出願日	平成14年5月21日 (2002.5.21)	(72) 発明者	西村 幸生 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(72) 発明者	西村 功 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
		(74) 代理人	100100985 弁理士 福沢 俊明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感放射線性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 遠紫外線に代表される短波長の放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に現像欠陥が少ない感放射線性樹脂組成物を提供する。

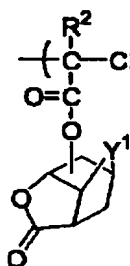
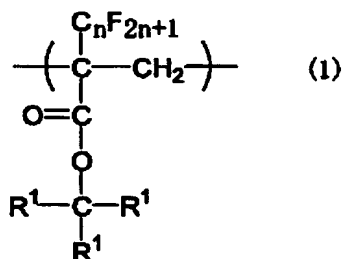
【解決手段】 (A) α -トリフルオロメチルアクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル等に代表される α -位がパーフルオロアルキル基で置換されたアクリル酸誘導体類に由来する繰り返し単位と、側鎖エステル構造中にラクトン骨格を有する(メタ)アクリル酸誘導体に由来する繰り返し単位とを有する樹脂に代表される、酸の作用によりアルカリ可溶性となる樹脂、並びに(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

1

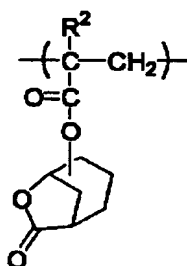
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 下記一般式(1)で表される繰返し単位(1)と下記一般式(2-1)～(2-4)で表される繰返し単位の群の少なくとも1種とを有するアルカリ難溶性またはアルカリ不溶性の樹脂であって、酸の作用によりアルカリ易溶性となる樹脂および(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物。

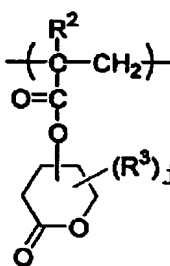
【化1】



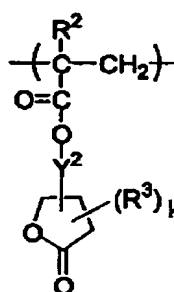
(2-1)



(2-2)



(2-3)

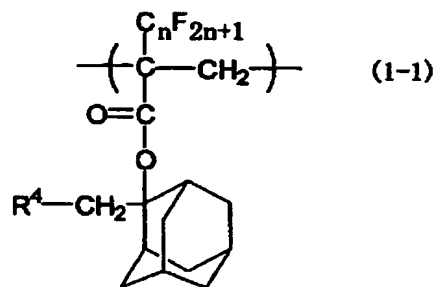


(2-4)

【一般式(2-1)～(2-4)において、各R¹は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、Y¹はメチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子または硫黄原子を示し、各R²は相互に独立に炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基を示し、jおよびkはそれぞれ0～4の整数であり、Y²は水素原子またはメチレン基を示し、一般式(2-3)中に複数存在するR³は相互に同一でも異なってもよく、一般式(2-4)中に複数存在するR³は相互に同一でも異なってもよい。】

【請求項2】 (A) 成分の樹脂における一般式(1)で表される繰返し単位(1)が下記式(1-1)で表される繰返し単位である、請求項1に記載の感放射線性樹脂組成物。

【化3】



【式(1-1)において、R⁴は水素原子、炭素数1～3の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～6の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基を示し、nは1～8の整数である。】

【請求項3】 (A) 成分の樹脂が請求項2に記載の式(1-1)で表される繰返し単位と請求項1に記載の一般式(2-1)で表される繰返し単位とを有する、請求項2に記載の感放射線性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、感放射線性樹脂組成物に関わり、さらに詳しくは、KrFエキシマレーザあるいはArFエキシマレーザ等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線の如

き各種の放射線を使用する微細加工に有用な化学増幅型レジストとして好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】集積回路素子の製造に代表される微細加工の分野においては、より高い集積度を得るために、最近では0.20 μm 以下のレベルでの微細加工が可能なりソグラフィ技術が必要とされている。しかし、従来のリソグラフィプロセスでは、一般に放射線としてi線等の近紫外線が用いられているが、この近紫外線では、サブクォーターミクロンレベルの微細加工が極めて困難であると言われている。そこで、0.20 μm 以下のレベルでの微細加工を可能とするために、より波長の短い放射線の利用が検討されている。このような短波長の放射線としては、例えば、水銀灯の輝線スペクトル、エキシマレーザに代表される遠紫外線、X線、電子線等を挙げることができるが、これらのうち、特にKrFエキシマレーザ（波長248 nm）あるいはArFエキシマレーザ（波長193 nm）が注目されている。このようなエキシマレーザによる照射に適した感放射線性樹脂組成物として、酸解離性官能基を有する成分と放射線の照射（以下、「露光」という。）により酸を発生する成分（以下、「酸発生剤」という。）とによる化学増幅効果を利用した組成物（以下、「化学増幅型感放射線性組成物」という。）が数多く提案されている。化学増幅型感放射線性組成物としては、例えば、特公平2-27660号公報には、カルボン酸の α -ブチルエステル基またはフェノールの α -ブチルカーボナート基を有する重合体と酸発生剤とを含有する組成物が提案されている。この組成物は、露光により発生した酸の作用により、重合体中に存在する α -ブチルエステル基あるいは α -ブチルカーボナート基が解離して、該重合体がカルボキシル基あるいはフェノール性水酸基からなる酸性基を有するようになり、その結果、レジスト被膜の露光領域がアルカリ現像液に易溶性となる現象を利用したものである。

【0003】ところで、従来の化学増幅型感放射線性組成物の多くは、フェノール系樹脂をベースにするものであるが、このような樹脂の場合、放射線として遠紫外線を使用すると、樹脂中の芳香族環に起因して遠紫外線が吸収されるため、露光された遠紫外線がレジスト被膜の下層部まで十分に到達できないという欠点があり、そのため露光量がレジスト被膜の上層部では多く、下層部では少なくなり、現像後のレジストパターンが上部が細く下部にいくほど太い台形状になってしまい、十分な解像度が得られないなどの問題があった。その上、現像後のレジストパターンが台形状となった場合、次の工程、即ちエッチングやイオンの打ち込みなどを行う際に、所望の寸法精度が達成できず、問題となっていた。しかも、レジストパターン上部の形状が矩形でないと、ドライエ

ッチングによるレジストの消失速度が速くなってしまい、エッチング条件の制御が困難になる問題もあった。一方、レジストパターンの形状は、レジスト被膜の放射線透過率を高めることにより改善することができる。例えば、ポリメチルメタクリレートに代表される（メタ）アクリレート系樹脂は、遠紫外線に対しても透明性が高く、放射線透過率の観点から非常に好ましい樹脂であり、例えば特開平4-226461号公報には、メタクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性組成物が提案されている。しかしながら、この組成物は、微細加工性能の点では優れているものの、芳香族環をもたないため、ドライエッチング耐性が低いという欠点があり、この場合も高精度のエッチング加工を行うことが困難であり、放射線に対する透明性とドライエッチング耐性とを兼ね備えたものとは言えない。

【0004】また、化学増幅型感放射線性組成物からなるレジストについて、放射線に対する透明性を損なわないで、ドライエッチング耐性を改善する方策の一つとして、組成物中の樹脂成分に、芳香族環に代えて脂肪族環を導入する方法が知られており、例えば特開平7-234511号公報には、脂肪族環を有する（メタ）アクリレート系樹脂を使用した化学増幅型感放射線性組成物が提案されている。しかしながら、この組成物では、樹脂成分が有する酸解離性官能基として、従来の酸により比較的解離し易い基（例えば、テトラヒドロピラニル基等のアセタール系官能基）や酸により比較的解離し難い基（例えば、 α -ブチルエステル基、 α -ブチルカーボネート基等の α -ブチル系官能基）が用いられており、前者の酸解離性官能基を有する樹脂成分の場合、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状は良好であるが、組成物としての保存安定性に難点があり、また後者の酸解離性官能基を有する樹脂成分では、逆に保存安定性は良好であるが、レジストの基本物性、特に感度やパターン形状が損なわれるという欠点がある。さらに、この組成物中の樹脂成分には脂肪族環が導入されているため、樹脂自体の疎水性が非常に高くなり、基板に対する接着性の面でも問題があった。

【0005】さらに、特開2002-5501号公報には、（メタ）アクリル酸中のカルボキシル基の水素原子、または α -位の水素原子がフルオロアルキル基で置換されたアクリル酸中のカルボキシル基の水素原子を、置換されていてもよいアルキル基、または置換されていてもよい脂環式環もしくはラクトン環で置換し、かつ分子中に少なくとも1個のフッ素原子を有するモノマーに由来する繰り返し単位を有するバインダー樹脂、並びに感放射線化合物を含有するポジ型またはネガ型の化学増幅型感放射線性組成物が提案されている。この組成物は、波長170 nm以下の放射線に対する透明性が高く、解像度、コントラスト等も良好であるとされているが、レジストとしての解像度および現像性を含めた性能

バランスの点で必ずしも十分とはいえない。そこで、半導体素子における微細化の進行に対応しうる技術開発の観点から、遠紫外線に代表される短波長の放射線に適応可能な化学増幅型感放射線性組成物において、放射線に対する透明性が高く、しかも解像度および現像性を含むレジストとしての基本物性に優れた新たな樹脂成分の開発が重要な課題となっている。

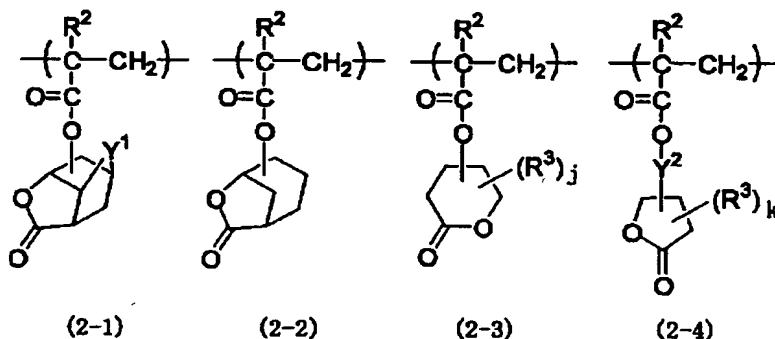
【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、遠紫外線に代表される短波長の放射線に対する透明性が高く、しかも感度、解像度、ドライエッチング耐性、パターン形状等のレジストとしての基本物性に優れ、特に現像欠陥が少ない感放射線性樹脂組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明によると、前記課題は、(A) 下記一般式(1)で表される繰り返し単位(1)と下記一般式(2-1)～(2-4)で表される繰り返し単位の群の少なくとも1種とを有するアルカリ難溶性またはアルカリ不溶性の樹脂であって、酸の作用によりアルカリ易溶性となる樹脂および(B)感放射線性酸発生剤を含有することを特徴とする感放射線性樹脂組成物によって達成される。

【0008】



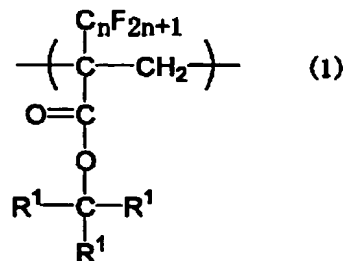
【0011】〔一般式(2-1)～(2-4)において、各R¹は相互に独立に水素原子またはメチル基を示し、Y¹はメチレン基、メチルメチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子または硫黄原子を示し、各R²は相互に独立に炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1～5の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基を示し、jおよびkはそれぞれ0～4の整数であり、Y²は水素原子またはメチレン基を示し、一般式(2-3)中に複数存在するR³は相互に同一でも異なってもよく、一般式(2-4)中に複数存在するR³は相互に同一でも異なってもよい。〕

【0012】以下、本発明を詳細に説明する。

(A)成分

本発明における(A)成分は、前記一般式(1)で表される繰り返し単位(以下、「繰り返し単位(1)」という。)と前記一般式(2-1)～(2-4)で表される繰

【化4】



【0009】〔一般式(1)において、各R¹は相互に独立に炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基もしくはその誘導体または炭素数4～20の非有橋型もしくは有橋型の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示し、かつ少なくとも1つのR¹が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基もしくはその誘導体であるか、あるいは何れか2つのR¹が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の非有橋型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りのR¹が炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基もしくはその誘導体を示し、nは1～8の整数である。〕

【0010】

【化5】

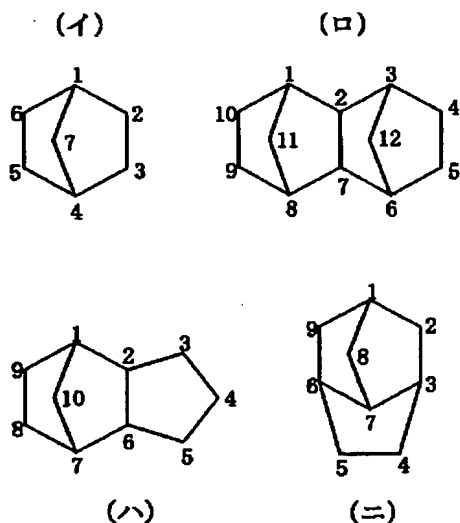
返し単位の群の少なくとも1種とを有するアルカリ不溶性またはアルカリ難溶性の樹脂であって、酸の作用によりアルカリ易溶性となる樹脂(以下、「樹脂(A)」という。)からなる。以下では、一般式(2-1)～(2-4)で表される繰り返し単位を、順次「繰り返し単位(2-1)」、「繰り返し単位(2-2)」、「繰り返し単位(2-3)」、「繰り返し単位(2-4)」といい、これらの繰り返し単位をまとめて「繰り返し単位(2)」ともいう。ここでいう「アルカリ不溶性またはアルカリ難溶性」とは、樹脂(A)を含有する感放射線性樹脂組成物から形成されたレジスト被膜からレジストパターンを形成する際に採用されるアルカリ現像条件下で、当該レジスト被膜の代わりに樹脂(A)のみを用いた被膜を現像した場合に、当該被膜の初期膜厚の50%以上が現像後に残存する性質を意味する。

【0013】樹脂(A)において、繰り返し単位(1)

は、側鎖に有橋型の1価の脂環式炭化水素骨格を有することができる。そこで、主な有橋式炭化水素骨格における炭素原子の位置番号を次に示す。

【0014】

【化6】



【0015】ここで、(イ)はビスクロ[2.2.1]ヘプタン、(ロ)はテトラシクロ[6.2.1.1.1]ドデカン、(ハ)はトリシクロ[5.2.1.0]デカン、(ニ)はトリシクロ[4.2.1.0]ノナンである。以下における有橋式炭化水素骨格の命名は、これら(イ)～(ニ)に従うものとする。

【0016】一般式(1)において、 R^1 の炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基等が好ましい。

【0017】また、前記アルキル基の誘導体としては、例えば、水酸基；カルボキシル基；オキシ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～6のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1～6のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～6のシアノアルキル基等の置換基を1種以上或いは1個以上有する基を挙げることができる。これらの置換基のうち、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基等が好ましく、特に、

ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

【0018】また、 R^1 の炭素数4～20の非有橋型もしくは有橋型の1価の脂環式炭化水素基および何れか2つの R^1 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に形成した炭素数4～20の非有橋型もしくは有橋型の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類に由来する基；アダマンタン、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン、テトラシクロ[6.2.1.1.1]ドデカン、トリシクロ[5.2.1.0]デカン等の有橋式炭化水素類に由来する基等を挙げることができる。これらの1価の脂環式炭化水素基および2価の脂環式炭化水素基のうち、シクロペンタン、シクロヘキサン、アダマンタン、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン等に由来する基等が好ましい。

【0019】また、前記1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、水酸基；カルボキシル基；オキシ基（即ち、=O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1～4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2～5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上或いは1個以上有する基を挙げることができる。これらの置換基のうち、水酸基、カルボキシル基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【0020】一般式(1)において、 $-C(R^1)_3$ に相当する構造の具体例としては、*t*-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル基、3-メチル-3-ブチル基、3-エチル-3-ブチル基、3-メチル-3-ペンチル基等のトリアルキルメチル基；1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基等の1-アルキルシクロアルキル基；

【0021】2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-*n*-プロピルアダマンタン-2-イル基、2-*n*-ブチルアダマンタン-2-イル基、2-メトキシメチルアダマンタン-2-イル基、2-メトキシメチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エトキシメチルアダマン

タン-2-イル基、2-n-プロポキシメチルアダマンタン-2-イル基、2-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル基、2-メチル-5-ヒドロキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル基、2-メチル-6-ヒドロキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル基、2-メチル-5-シアノビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル基、2-メチル-6-シアノビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル基、2-エチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル基、2-エチル-5-ヒドロキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル基、2-エチル-6-ヒドロキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル基、

【0022】4-メチルテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル基、4-メチル-9-ヒドロキシテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル基、4-メチル-10-ヒドロキシテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル基、4-メチル-9-シアノテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル基、4-メチル-10-シアノテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル基、4-エチルテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル基、4-エチル-9-ヒドロキシテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル基、4-エチル-10-ヒドロキシテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル基、8-メチルトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1.6}〕デカン-8-イル基、8-メチル-4-ヒドロキシトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1.6}〕デカン-8-イル基、8-メチル-4-シアノトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1.6}〕デカン-8-イル基、8-エチルトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1.6}〕デカン-8-イル基、8-エチル-4-ヒドロキシトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1.6}〕デカン-8-イル基等のアルキル置換有橋式炭化水素基；

【0023】1-メチル-1-シクロペンチルエチル基、1-メチル-1-（2-ヒドロキシシクロペンチル）エチル基、1-メチル-1-（3-ヒドロキシシクロペンチル）エチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基、1-メチル-1-（3-ヒドロキシシクロヘキシル）エチル基、1-メチル-1-（4-ヒドロキシシクロヘキシル）エチル基、1-メチル-1-シクロヘプチルエチル基、1-メチル-1-（3-ヒドロキシシクロヘプチル）エチル基、1-メチル-1-（4-ヒドロキシシクロヘプチル）エチル基等のジアルキル・シクロアルキルメチル基；

【0024】1-メチル-1-（アダマンタン-1-イル）エチル基、1-メチル-1-（3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル）エチル基、1-メチル-1-（ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）エチル基、1-メチル-1-（5-ヒドロキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）エチル基、1-メチル-1-（6-ヒドロキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）エチル基、1-メチル-1-（9-ヒドロキシテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル）エチル基、1-メチル-1-（10-ヒドロキシテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル）エチル基、1-メチル-1-（トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1.6}〕デカン-8-イル）エチル基、1-メチル-1-（4-ヒドロキシトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1.6}〕デカン-8-イル）エチル基等のアルキル置換・ジ（有橋式炭化水素基）置換メチル基等を挙げることができる。

1〕ヘプタン-2-イル）エチル基、1-メチル-1-（6-ヒドロキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）エチル基、1-メチル-1-（テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル）エチル基、1-メチル-1-（9-ヒドロキシテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル）エチル基、1-メチル-1-（10-ヒドロキシテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル）エチル基、1-メチル-1-（トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1.6}〕デカン-8-イル）エチル基、1-メチル-1-（4-ヒドロキシトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1.6}〕デカン-8-イル）エチル基等のアルキル置換・有橋式炭化水素基置換メチル基；

【0025】1, 1-ジシクロペンチルエチル基、1, 1-ジ（2-ヒドロキシシクロペンチル）エチル基、1, 1-ジ（3-ヒドロキシシクロペンチル）エチル基、1, 1-ジシクロヘキシルエチル基、1, 1-ジ（3-ヒドロキシシクロヘキシル）エチル基、1, 1-ジ（4-ヒドロキシシクロヘキシル）エチル基、1, 1-ジシクロヘプチルエチル基、1, 1-ジ（3-ヒドロキシシクロヘプチル）エチル基、1, 1-ジ（4-ヒドロキシシクロヘプチル）エチル基等のアルキル・ジシクロアルキルメチル基；

【0026】1, 1-ジ（アダマンタン-1-イル）エチル基、1, 1-ジ（3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル）エチル基、1, 1-ジ（ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）エチル基、1, 1-ジ（5-ヒドロキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）エチル基、1, 1-ジ（6-ヒドロキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）エチル基、1, 1-ジ（テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル）エチル基、1, 1-ジ（9-ヒドロキシテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル）エチル基、1, 1-ジ（10-ヒドロキシテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3.6}. 0^{1.7}〕ドデカン-4-イル）エチル基、1, 1-ジ（トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1.6}〕デカン-8-イル）エチル基、1, 1-ジ（4-ヒドロキシトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1.6}〕デカン-8-イル）エチル基等のアルキル置換・ジ（有橋式炭化水素基）置換メチル基等を挙げることができる。

【0027】これらの-C（R⁹）、に相当する構造のうち、好ましいものとしては、t-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル基、3-エチル-3-ブチル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-n-プロピルアダマンタン-2-イル基、2

-n-ブチルアダマンタン-2-イル基、2-メトキシ
 メチルアダマンタン-2-イル基、2-メトキシメチル
 -3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エト
 キシメチルアダマンタン-2-イル基、2-n-プロポ
 キシメチルアダマンタン-2-イル基、2-メチルビシ
 クロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、2-エチル
 ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、4-メ
 チルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデ
 カン-4-イル基、4-エチルテトラシクロ[6.2.
 1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル基、8-メチ
 ルトリシクロ[5.2.1.0^{1,4}]ノルボルネン-8-イル基、8
 -エチルトリシクロ[5.2.1.0^{1,4}]ノルボルネン-8-イル
 基、

【0028】1-メチル-1-シクロペンチルエチル
 基、1-メチル-1-(2-ヒドロキシシクロペンチ
 ル)エチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシク
 ロペンチル)エチル基、1-メチル-1-シクロヘキシル
 エチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロ
 ヘキシル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒドロキシ
 シクロヘキシル)エチル基、1-メチル-1-シクロ
 ヘプチルエチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシ
 シクロヘプチル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒ
 ドロキシシクロヘプチル)エチル基、1-メチル-1-
 (アダマンタン-1-イル)エチル基、1-メチル-1-
 (3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)エチル
 基、1-メチル-1-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタ
 ン-2-イル)エチル基、1-メチル-1-(テトラシ
 クロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル
)エチル基、1-メチル-1-(トリシクロ[5.
 2.1.0^{1,4}]ノルボルネン-8-イル)エチル基、1、1-ジシ
 クロペンチルエチル基、1、1-ジシクロヘキシルエチ
 ル基、1、1-ジ(アダマンタン-1-イル)エチル
 基、1、1-ジ(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2
 -イル)エチル基、1、1-ジ(テトラシクロ[6.
 2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル)エチル
 基、1、1-ジ(トリシクロ[5.2.1.0^{1,4}]ノ
 ルボルネン-8-イル)エチル基等を挙げることができ、

【0029】特に好ましくは、t-ブチル基、1-メチ
 ルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1
 -メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル
 基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル
 アダマンタン-2-イル基、2-n-プロピルアダマン
 タン-2-イル基、2-メトキシメチルアダマンタン-
 2-イル基、2-エトキシメチルアダマンタン-2-イ
 ル基、2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2
 -イル基、1-メチル-1-(アダマンタン-1-イ
 ル)エチル基、1-メチル-1-(ビシクロ[2.2.
 1]ヘプタン-2-イル)エチル基等である。

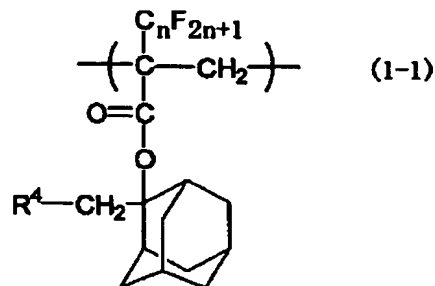
【0030】一般式(1)において、基-C_nF_{2n+1}は
 パーフルオロアルキル基を示すが、該基は直鎖状もしくは

は分岐状であることができる。一般式(1)におけるn
 としては、1~4が好ましい。一般式(1)における基
 -C_nF_{2n+1}としては、トリフルオロメチル基、ペンタ
 フルオロエチル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基等
 が好ましい。

【0031】本発明において、好ましい繰り返し単位
 (1)としては、例えば、下記式(1-1)で表される繰
 り返し単位(以下、「繰り返し単位(1-1)」とい
 う。)を挙げることができる。

【0032】

【化7】



【式(1-1)において、R⁴は水素原子、炭素数1~3
 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数1~
 6の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基を示し、n
 は1~8の整数である。】

【0033】繰り返し単位(1-1)としては、特に、R⁴
 が水素原子で基-C_nF_{2n+1}がトリフルオロメチル基
 である単位、R⁴がメチル基で基-C_nF_{2n+1}がトリフ
 ルオロメチル基である単位、等が好ましい。樹脂(A)
 において、繰り返し単位(1)は、単独でまたは2種以
 上が存在することができる。

【0034】一般式(2-1)において、Y¹としては、
 メチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子、硫黄原子
 等が好ましい。

【0035】一般式(2-3)および一般式(2-4)にお
 いて、R³の炭素数1~5の直鎖状もしくは分岐状のアル
 キル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-
 プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチ
 ルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、
 n-ペンチル基等を挙げることができる。これらのアル
 キル基のうち、特に、メチル基、エチル基が好ましい。

【0036】また、R³の炭素数1~5の直鎖状もしくは
 分岐状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ
 基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ
 基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メ
 チルプロポキシ基、t-ブトキシ基、n-ペンチルオキ
 シ基等を挙げることができる。これらのアルキル基のう
 ち、特に、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。

【0037】一般式(2-3)および一般式(2-4)にお
 けるR³としてはそれぞれ、水素原子、メチル基、エチ
 ル基、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。また、一

一般式 (2-3) および一般式 (2-4) における j および k としてはそれぞれ、0、1 または 2 が好ましい。また、一般式 (2-4) における Y¹ としてはそれぞれ、水素原子およびメチレン基がともに好ましい。一般式 (2-1)、一般式 (2-2)、一般式 (2-3) および一般式 (2-4) における R¹ としてはそれぞれ、水素原子およびメチレン基がともに好ましい。

【0038】好ましい繰り返し単位 (2) の具体例としては、(メタ) アクリル酸 5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{3,7}] ノナン-2-イル、(メタ) アクリル酸 9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4.2.1.0^{3,7}] ノナン-2-イル、(メタ) アクリル酸 7-オキソ-6-オキサビシクロ [3.2.1] オクタン-4-イル、(メタ) アクリル酸 2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサビシクロ [3.2.1] オクタン-4-イル、

(メタ) アクリル酸 2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、(メタ) アクリル酸 4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、(メタ) アクリル酸 4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、

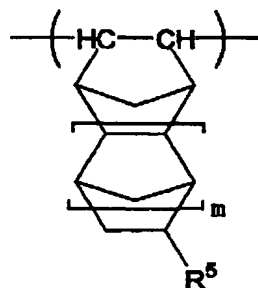
(メタ) アクリル酸 4-n-プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル、(メタ) アクリル酸 5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ) アクリル酸 2,2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ) アクリル酸 4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ) アクリル酸 2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ) アクリル酸 4,4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ) アクリル酸 5,5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、

(メタ) アクリル酸 2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル、(メタ) アクリル酸 (5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル) メチル、(メタ) アクリル酸 (3,3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル) メチルまたは (メタ) アクリル酸 (4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル) メチルの重合性不飽和結合が開裂した単位等を挙げることができる。樹脂 (A) において、繰り返し単位 (2) は、単独でまたは 2 種以上が存在することができる。

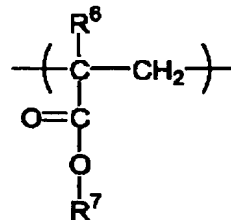
【0039】樹脂 (A) は、繰り返し単位 (1) および繰り返し単位 (2) 以外の繰り返し単位 (以下、「他の繰り返し単位」という。) を 1 種以上有することができる。好ましい他の繰り返し単位としては、例えば、下記一般式 (3-1) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (3-1)」という。)、一般式 (3-2) で表される繰り返し単位 (以下、「繰り返し単位 (3-2)」という。) 等を挙げることができる。以下では、繰り返し単位 (3-1) および繰り返し単位 (3-2) をまとめて「繰り返し単位 (3)」ともいう。

【0040】

【化 8】



(3-1)



(3-2)

〔一般式 (3-1) において、R⁵ は 1 価の基を示し、m は 0 ~ 2 の整数である。一般式 (3-2) において、R⁶ は水素原子、メチル基、炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のヒドロシアルキル基、または炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基 (但し、パーフルオロアルキル基を除く。) を示し、R⁷ は水素原子または 1 価の有機基を示す。〕

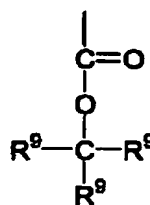
【0041】一般式 (3-1) において、R⁵ の 1 価の基としては、例えば、下記式 (4-1) ~ (4-3) で表される基等を挙げることができる。

【0042】

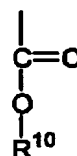
【化 9】



(4-1)



(4-2)



(4-3)

【0043】〔式 (4-1) において、R⁸ は単結合、直鎖状もしくは分岐状の 2 価の有機基、または脂環式構造を有する 2 価の有機基を示し、X¹ は水素原子または 1 価の官能基を示す。〕

【0044】式 (4-2) において、各 R⁹ は相互に独立に炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基もしくはその誘導体または炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか 2 つの R⁹ が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に、炭素数 4 ~ 20 の 2 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R⁹ が炭素数 1 ~ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基もしくはその誘導体または炭素数 4 ~ 20 の 1 価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示す。

【0045】式 (4-3) において、R¹⁰ は炭素数 1 ~ 2 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、脂環式構造を有する炭素数 4 ~ 20 の 1 価の有機基、環状エーテル構造を有する 1 価の有機基、または置換されてもよいラク

トン骨格を有する1価の有機基を示す。]

【0046】式(4-1)において、 R^5 の直鎖状もしくは分岐状の2価の有機基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、2-メチルトリメチレン基、ヘキサメチレン基、オクタメチレン基、デカメチレン基等のメチレン基または炭素数2~12のアルキレン基；フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、フルオロエチレン基、1, 1-ジフルオロエチレン基、1, 2-ジフルオロエチレン基、1, 2, 2-トリフルオロエチレン基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチレン基、トリフルオロメチルエチレン基、1, 1-ジ(トリフルオロメチル)エチレン基等のフッ素化メチレン基または炭素数2~12のフッ素化アルキレン基等を挙げることができる。また、 R^5 の脂環式構造を有する2価の有機基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数4~20のシクロアルカン類に由来する基；アダマンタン、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{1,6}]デカン等の炭素数4~20の有橋式炭化水素類に由来する基等を挙げることができる。

【0047】式(4-1)における R^5 としては、単結合、メチレン基、エチレン基、ジフルオロメチレン基、1, 2-ジフルオロエチレン基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチレン基、アダマンタンに由来する2価の基、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタンに由来する2価の基等が好ましい。

【0048】式(4-1)において、 X^1 の1価の官能基としては、例えば、水酸基、カルボキシル基、ニトロ基、シアノ基、アミノ基等を挙げることができる。式(4-1)における X^1 としては、水素原子、水酸基、カルボキシル基、シアノ基等が好ましい。

【0049】一般式(3-1)において、 R^6 の式(4-1)で表される好ましい基としては、例えば、水素原子、水酸基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、(フルオロ)(ヒドロキシ)メチル基、(ジフルオロ)(ヒドロキシ)メチル基、1, 2-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシエチル基、2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル基、2, 2-ジ(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル基、5-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、6-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、9-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル基、10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル基、カルボキシル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボ

キシプロピル基、3-カルボキシアダマンタン-1-イル基、5-カルボキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、6-カルボキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、9-カルボキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル基、10-カルボキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル基、シアノ基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、3-シアノアダマンタン-1-イル基、5-シアノビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、6-シアノビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、9-シアノテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル基、10-シアノテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル基等を挙げることができる。

【0050】式(4-2)において、 R^9 の1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等を挙げることができる。これらのアルキル基のうち、メチル基、エチル基等が好ましい。

【0051】また、前記アルキル基の誘導体としては、例えば、水酸基；カルボキシル基；オキソ基(即ち、=O基)；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1~6のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、*t*-ブトキシ基等の炭素数1~6のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~6のシアノアルキル基等の置換基を1種以上或いは1個以上有する基を挙げることができる。これらの置換基のうち、オキソ基、ヒドロキシアルキル基、アルコキシ基等が好ましく、特に、オキソ基、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、メトキシ基、エトキシ基等が好ましい。

【0052】また、 R^9 の炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基および何れか2つの R^9 が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に形成した炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等のシクロアルカン類や、アダマンタン、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{1,6}]デカン等の有橋式炭化水素類に由来する基；これらのシクロアルカン類あるい

10

20

30

40

50

は有橋式炭化水素類に由来する基をメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~4の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基等を挙げることができる。

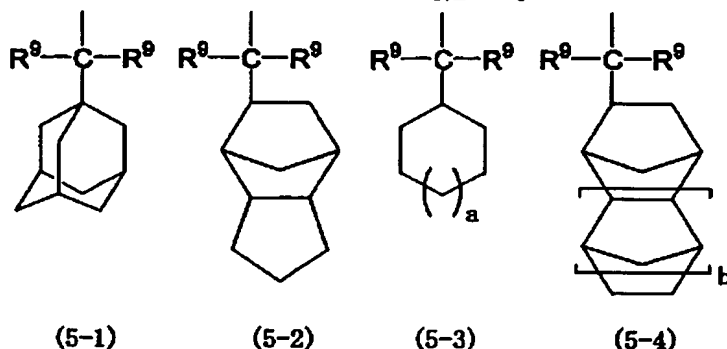
【0053】また、前記1価または2価の脂環式炭化水素基の誘導体としては、例えば、水酸基；カルボキシ基；オキシ基（即ち、＝O基）；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数1～4のヒドロキシアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*i*-プロポキシ基、*n*-

プトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-プトキシ基等の炭素数1~4のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数2~5のシアノアルキル基等の置換基を1種以上或いは1個以上有する基を挙げることができる。これらの置換基のうち、水酸基、カルボキシ基、ヒドロキシメチル基、シアノ基、シアノメチル基等が好ましい。

【0054】式(4-2)において、少なくとも1つのR⁹が炭素数4〜20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体である場合の-C(R⁹)₂に相当する好ましい構造としては、例えば、下記式(5-1)〜(5-4)で表される基等を挙げることができる。

【0055】

【化 10】



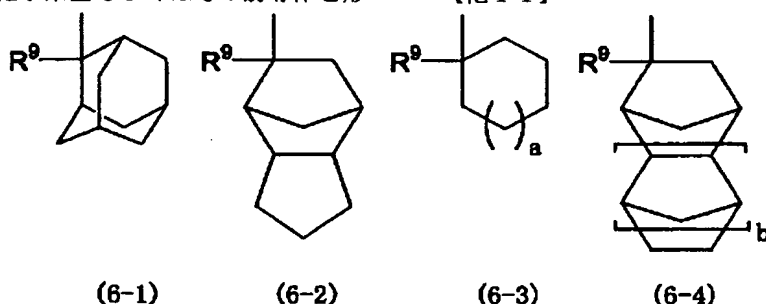
〔式(5-3)および(5-4)において、 a および b はそれぞれ0～2の整数である。〕

【0056】また、何れか2つのR¹が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4～20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形

成した場合の $-C(R^6)$ に相当する好ましい構造としては、例えば、下記式(6-1)～(6-4)で表される基等を挙げることができる。

【0057】

【化 1 1】



〔式(6-3)および(6-4)において、 a および b はそれぞれ $0 \sim 2$ の整数である。〕

【0058】一般式(3-1)において、 R^1 の式(4-2)で表される基中の $-C(R^1)$ 、に相当する好ましい構造の具体例としては、 t -ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル基、3-メチル-3-ブチル基、3-エチル-3-ブチル基、3-メチル-3-ペンチル基等のトリアルキルメチル基；1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル

基等の 1-アルキルシクロアルキル基：

【0059】2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-シアノアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチル-3-シアノアダマンタン-2-イル基、2-メチルビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2-イル基、2-メチル-5-ヒドロキシビシクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2-イル基、2-メチル-6-ヒドロキシビシクロ〔2.

2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-メチル-5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-メチル-6-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-エチルビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-エチル-5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-エチル-6-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-エチル-5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、2-エチル-6-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、

【0060】4-メチルトetraシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル基、4-メチル-9-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル基、4-メチル-10-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル基、4-メチル-9-シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル基、4-メチル-10-シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル基、4-エチルトetraシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル基、4-エチル-9-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル基、4-エチル-10-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル基、4-エチル-9-シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル基、4-エチル-10-シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル基、8-メチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{1,6}] デカン-8-イル基、8-メチル-4-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{1,6}] デカン-8-イル基、8-メチル-4-シアノトリシクロ [5. 2. 1. 0^{1,6}] デカン-8-イル基、8-エチルトリシクロ [5. 2. 1. 0^{1,6}] デカン-8-イル基、8-エチル-4-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{1,6}] デカン-8-イル基、8-エチル-4-シアノトリシクロ [5. 2. 1. 0^{1,6}] デカン-8-イル基等のアルキル置換有橋式炭化水素基およびその誘導体；

【0061】1-メチル-1-シクロペンチルエチル基、1-メチル-1- (2-ヒドロキシシクロペンチル) エチル基、1-メチル-1- (3-ヒドロキシシクロペンチル) エチル基、1-メチル-1- (2-シアノシクロペンチル) エチル基、1-メチル-1- (3-シアノシクロペンチル) エチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基、1-メチル-1- (3-ヒドロキシシクロヘキシル) エチル基、1-メチル-1- (4-ヒドロキシシクロヘキシル) エチル基、1-メチル-1- (3-シアノシクロヘキシル) エチル基、1-メチル-1- (4-シアノシクロヘキシル) エチル基、1-メチル-1-シクロヘプチルエチル基、1-メチル-1-

(3-ヒドロキシシクロヘプチル) エチル基、1-メチル-1- (4-ヒドロキシシクロヘプチル) エチル基、1-メチル-1- (3-シアノシクロヘプチル) エチル基、1-メチル-1- (4-シアノシクロヘプチル) エチル基等のジアルキル・シクロアルキルメチル基およびその誘導体；

【0062】1-メチル-1- (アダマンタン-1-イル) エチル基、1-メチル-1- (3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル) エチル基、1-メチル-1- (3-シアノアダマンタン-1-イル) エチル基、1-メチル-1- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エチル基、1-メチル-1- (5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エチル基、1-メチル-1- (6-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エチル基、1-メチル-1- (5-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エチル基、1-メチル-1- (6-シアノビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エチル基、1-メチル-1- (テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エチル基、1-メチル-1- (9-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エチル基、1-メチル-1- (10-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エチル基、1-メチル-1- (9-シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エチル基、1-メチル-1- (10-シアノテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エチル基、1-メチル-1- (トリシクロ [5. 2. 1. 0^{1,6}] デカン-8-イル) エチル基、1-メチル-1- (4-ヒドロキシトリシクロ [5. 2. 1. 0^{1,6}] デカン-8-イル) エチル基、1-メチル-1- (4-シアノトリシクロ [5. 2. 1. 0^{1,6}] デカン-8-イル) エチル基等のアルキル置換・有橋式炭化水素基置換メチル基およびその誘導体；

【0063】1, 1-ジシクロペンチルエチル基、1, 1-ジ (2-ヒドロキシシクロペンチル) エチル基、1, 1-ジ (3-ヒドロキシシクロペンチル) エチル基、1, 1-ジ (2-シアノシクロペンチル) エチル基、1, 1-ジ (3-シアノシクロペンチル) エチル基、1, 1-ジシクロヘキシルエチル基、1, 1-ジ (3-ヒドロキシシクロヘキシル) エチル基、1, 1-ジ (4-ヒドロキシシクロヘキシル) エチル基、1, 1-ジ (3-シアノシクロヘキシル) エチル基、1, 1-ジ (4-シアノシクロヘキシル) エチル基、1, 1-ジシクロヘプチルエチル基、1, 1-ジ (3-ヒドロキシシクロヘプチル) エチル基、1, 1-ジ (4-ヒドロキシシクロヘプチル) エチル基、1, 1-ジ (3-シアノシクロヘプチル) エチル基、1, 1-ジ (4-シアノシクロヘプチル) エチル基等のアルキル・ジシクロアルキ

ルメチル基およびその誘導体；

【0064】1, 1-ジ (アダマンタン-1-イル) エチル基、1, 1-ジ (3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル) エチル基、1, 1-ジ (3-シアノアダマンタン-1-イル) エチル基、1, 1-ジ (ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2-イル) エチル基、1, 1-ジ (5-ヒドロキシビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2-イル) エチル基、1, 1-ジ (6-ヒドロキシビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2-イル) エチル基、1, 1-ジ (5-シアノビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2-イル) エチル基、1, 1-ジ (6-シアノビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2-イル) エチル基、1, 1-ジ (テトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3,6}, 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エチル基、1, 1-ジ (9-ヒドロキシテトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3,6}, 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エチル基、1, 1-ジ (10-ヒドロキシテトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3,6}, 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エチル基、1, 1-ジ (9-シアノテトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3,6}, 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エチル基、1, 1-ジ (10-シアノテトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3,6}, 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エチル基、1, 1-ジ (トリシクロ [5, 2, 1, 0^{1,6}] デカン-8-イル) エチル基、1, 1-ジ (4-ヒドロキシトリシクロ [5, 2, 1, 0^{1,6}] デカン-8-イル) エチル基、1, 1-ジ (4-シアノトリシクロ [5, 2, 1, 0^{1,6}] 8-イル) エチル基等のアルキル置換・ジ (有橋式炭化水素基) 置換メチル基およびその誘導体等を挙げることができる。

【0065】これらの-C (R¹)、に相当する構造のうち、特に好ましいものとしては、t-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル基、3-エチル-3-ブチル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-メチルビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2-イル基、2-エチルビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2-イル基、4-メチルテトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3,6}, 0^{1,7}] ドデカン-4-イル基、4-エチルテトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3,6}, 0^{1,7}] ドデカン-4-イル基、8-メチルトリシクロ [5, 2, 1, 0^{1,6}] -8-イル基、8-エチルトリシクロ [5, 2, 1, 0^{1,6}] -8-イル基、

【0066】1-メチル-1-シクロペンチルエチル基、1-メチル-1- (2-ヒドロキシシクロペンチル) エチル基、1-メチル-1- (3-ヒドロキシシクロペンチル) エチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基、1-メチル-1- (3-ヒドロキシシクロヘキシル) エチル基、1-メチル-1- (4-ヒドロキ

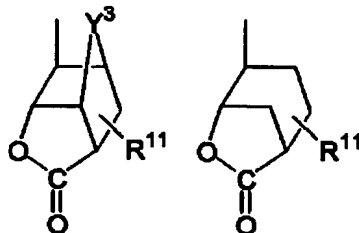
シシクロヘキシル) エチル基、1-メチル-1-シクロヘプチルエチル基、1-メチル-1- (3-ヒドロキシシクロヘプチル) エチル基、1-メチル-1- (4-ヒドロキシシクロヘプチル) エチル基、1-メチル-1- (アダマンタン-1-イル) エチル基、1-メチル-1- (3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル) エチル基、1-メチル-1- (ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2-イル) エチル基、1-メチル-1- (テトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3,6}, 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エチル基、1-メチル-1- (トリシクロ [5, 2, 1, 0^{1,6}] -8-イル) エチル基、1, 1-ジシクロペンチルエチル基、1, 1-ジシクロヘキシルエチル基、1, 1-ジ (アダマンタン-1-イル) エチル基、1, 1-ジ (ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン-2-イル) エチル基、1, 1-ジ (テトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3,6}, 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エチル基、1, 1-ジ (トリシクロ [5, 2, 1, 0^{1,6}] -8-イル) エチル基等を挙げることができる。

【0067】式 (4-3) において、R¹⁰ の炭素数 1~12 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等を挙げることができる。

【0068】また、R¹⁰ の脂環式構造を有する炭素数 4~20 の1価の有機基としては、例えば、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン等に由来するシクロアルカン類に由来する基；アダマンタン、ビスクロ [2, 2, 1] ヘプタン、テトラシクロ [6, 2, 1, 1^{3,6}, 0^{1,7}] ドデカン、トリシクロ [5, 2, 1, 0^{1,6}] デカン等の有橋式炭化水素類に由来する基；これらのシクロアルカン類あるいは有橋式炭化水素類に由来する基をメチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基等の炭素数 1~4 の直鎖状、分岐状または環状のアルキル基の1種以上或いは1個以上で置換した基；これらのアルキル基で置換されてもよいシクロアルカン類あるいは有橋式炭化水素類に由来する1価の基を水酸基；カルボキシル基；オキシ基 (即ち、=O 基)；ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシアシル基、2-ヒドロキシアシル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等の炭素数 1~4 のヒドロキシアシル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、i-プロポキシ基、n-ブトキシ基、2-メチルプロポキシ基、1-メチルプロポキシ基、t-ブトキシ基等の炭素数 1~4 のアルコキシ基；シアノ基；シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、4-シアノブチル基等の炭素数 2~5 のシアノア

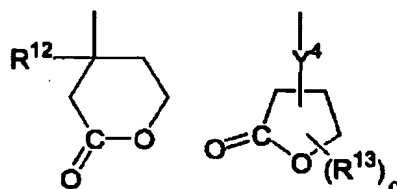
ルキル基等の 1 種以上あるいは 1 個以上で置換した基等を挙げることができる。

【0069】また、 R^{10} の環状エーテル構造を有する 1 価の有機基としては、例えば、(テトラヒドロフラン-2-イル) メチル基、(テトラヒドロピラン-2-イル) メチル基等を挙げることができる。また、 R^{10} の置



(7-1)

(7-2)



(7-3)

(7-4)

【0071】式 (7-1) および式 (7-2) において、各 R^{11} は相互に独立に水素原子、炭素数 1~5 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1~5 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、または炭素数 2~5 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示し、 Y^3 はメチレン基、ジメチルメチレン基、酸素原子または硫黄原子を示す。

【0072】式 (7-3) において、 R^{12} は水素原子、炭素数 1~5 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1~5 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、または炭素数 2~5 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示す。

【0073】式 (7-4) において、 R^{13} は水素原子、炭素数 1~5 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1~5 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基、または炭素数 2~5 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基を示し、複数存在する R^{13} は相互に同一でも異なってもよく、 c は 0~4 の整数であり、 Y^4 は単結合またはメチレン基を示す。]

【0074】式 (7-1) ~ (7-4) において、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の炭素数 1~5 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、 i -プロピル基、 n -ブチル基、1-メチルプロピル基、2-メチルプロピル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基等を挙げることができる。また、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の炭素数 1~5 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシル基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、 i -プロポキシ基、 n -ブトキシ基、1-メチルプロポキシ基、2-メチルプロポキシ基、 t -ブトキシ基、 n -ペンチルオキシ基等を挙げることができる。また、 R^{11} 、 R^{12} および R^{13} の炭素数 2~5 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、 i -プロポキシカルボニル基、 n -ブトキシカルボニル

換されてもよいラクトン骨格を有する 1 価の有機基としては、例えば、下記式 (7-1) ~ (7-4) で表される基等を挙げることができる。

【0070】

【化 12】

基、1-メチルプロポキシカルボニル基、2-メチルプロポキシカルボニル基、 t -ブトキシカルボニル基等を挙げることができる。

【0075】一般式 (3-1) において、 R^1 の式 (4-3) で表される基中の好ましい R^{10} としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基等の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；アダマンタン-1-イル基、ビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル基、7, 7-ジメチルビスシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-1-イル基、テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル基、トリシクロ [5. 2. 1. 0^{1,6}. 0^{3,4}] デカン-8-イル基等の有橋式炭化水素類に由来する基；(テトラヒドロフラン-2-イル) メチル基、(テトラヒドロピラン-2-イル) メチル基等の環状エーテル構造を有する 1 価の有機基；5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-2-イル基、9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ [4. 2. 1. 0^{3,7}] ノナン-2-イル基、7-オキソ-6-オキサビスシクロ [3. 2. 1] オクタン-4-イル基、2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサビスシクロ [3. 2. 1] オクタン-4-イル基、2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、4- n -プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル基、5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2, 2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、4, 4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、5, 5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル基、(5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル) メチル基、

(3, 3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル基、(4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル基等の置換されてもよいラクトン骨格を有する有機基等を挙げることができる。

【0076】一般式(3-2)において、 R^6 の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のヒドロキシアシル基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、1-ヒドロキシエチル基、2-ヒドロキシエチル基、1-ヒドロキシプロピル基、2-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシプロピル基、1-ヒドロキシブチル基、2-ヒドロキシブチル基、3-ヒドロキシブチル基、4-ヒドロキシブチル基等を挙げることができる。

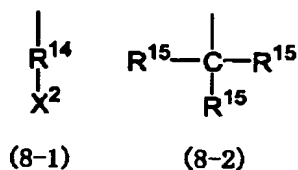
【0077】また、 R^6 の炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、1-フルオロエチル基、1, 2-ジフルオロエチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエチル基等を挙げることができる。

【0078】一般式(3-2)における R^6 としては、水素原子、メチル基、モノフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基等が好ましい。

【0079】また、 R^7 の1価の有機基としては、例えば、炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、脂環式構造を有する炭素数4~20の1価の有機基、環状エーテル構造を有する1価の有機基、下記式(8-1)または式(8-2)で表される基等を挙げることができる。

【0080】

【化13】



【0081】〔式(8-1)において、 R^{14} は直鎖状もしくは分岐状の2価の有機基、または脂環式構造を有する2価の有機基を示し、 X^2 は水素原子または1価の官能基を示す。

【0082】式(8-2)において、各 R^{15} は相互に独立に1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基もしくはその誘導体または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を示すか、あるいは何れか2つの R^{15} が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に、炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成し、残りの R^{15} が炭素数1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基もしくはその誘導体または炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基も

しくはその誘導体を示す。〕

【0083】一般式(3-2)において、 R^7 の1価の有機基のうち、炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、脂環式構造を有する炭素数4~20の1価の有機基および環状エーテル構造を有する1価の有機基としては、例えば、前記式(4-3)における R^{10} について例示したそれぞれ対応する基と同様のものを挙げることができる。

【0084】一般式(3-2)における R^7 の炭素数1~12の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、脂環式構造を有する炭素数4~20の1価の有機基および環状エーテル構造を有する1価の有機基の好ましいものとしては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基等の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；アダマンタン-1-イル基、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、7, 7-ジメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-1-イル基、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2,6}]デカン-8-イル基等の有橋式炭化水素類に由来する基；(テトラヒドロフラン-2-イル)メチル基、(テトラヒドロピラン-2-イル)メチル基等の環状エーテル構造を有する1価の有機基等挙げることができる。

【0085】式(8-1)において、 R^{14} の直鎖状もしくは分岐状の2価の有機基および脂環式構造を有する2価の有機基としては、例えば、前記式(4-1)における R^8 について例示したそれぞれ対応する基と同様のものを挙げることができる。

【0086】式(8-1)における R^{14} としては、メチレン基、エチレン基、アダマンタンに由来する2価の基、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタンに由来する2価の基等が好ましい。

【0087】式(8-1)において、 X^2 の1価の官能基としては、例えば、前記式(4-1)における X^1 の1価の官能基について例示した基と同様のものを挙げることができる。式(8-1)における X^2 としては、水素原子、水酸基、カルボキシル基、シアノ基等が好ましい。

【0088】一般式(3-2)において、 R^7 の式(8-1)で表される好ましい基としては、例えば、ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシプロピル基、3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル基、5-ヒドロキシビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、6-ヒドロキシビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、9-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}]ドデカン-4-イル基、カルボキシメチル基、2-カルボキシエチル基、3-カルボキシプロピル基、3-カルボキシアダマンタン-1-イル基、5-カルボ

キシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、6-カルボキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、9-カルボキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル基、10-カルボキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル基、シアノメチル基、2-シアノエチル基、3-シアノプロピル基、3-シアノアダマンタン-1-イル基、5-シアノビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、6-シアノビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、9-シアノテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル基、10-シアノテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル基等を挙げることができる。

【0089】式(8-2)において、R¹⁶の1~4の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基もしくはその誘導体としては、例えば、前記式(4-2)におけるR⁹について例示したそれぞれ対応する基と同様のものを挙げることができる。

【0090】また、R¹⁶の炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体および何れか2つのR¹⁶が相互に結合してそれぞれが結合している炭素原子と共に形成した炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体としては、前記式(4-2)におけるR⁹について例示したそれぞれ対応する基と同様のものを挙げることができる。

【0091】式(8-2)において、少なくとも1つのR¹⁶が炭素数4~20の1価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体である場合の-C(R¹⁶)₂、相当する好ましい構造としては、例えば、前記式(5-1)~(5-4)でR⁹をR¹⁶に変換した基等を挙げることができる。また、何れか2つのR¹⁶が相互に結合して、それぞれが結合している炭素原子と共に炭素数4~20の2価の脂環式炭化水素基もしくはその誘導体を形成した場合の-C(R¹⁶)₂に相当する好ましい構造としては、例えば、前記式(6-1)~(6-4)でR⁹をR¹⁶に変換した基等を挙げることができる。

【0092】一般式(3-2)において、R⁷の式(8-2)で表される基の好ましい具体例としては、前記式(4-2)で表される基中の-C(R⁹)₂に相当する好ましい構造の具体例と同様のものを挙げることができる。

【0093】これらの基のうち、特に好ましいものとしては、t-ブチル基、2-メチル-2-ブチル基、2-エチル-2-ブチル基、3-エチル-3-ブチル基、1-メチルシクロペンチル基、1-エチルシクロペンチル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロヘキシル基、2-メチルアダマンタン-2-イル基、2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、2-エチルアダマンタン-2-イル基、2-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、2-エチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル基、4-メチ

ルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル基、4-エチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル基、8-メチルトリシクロ[5. 2. 1. 0^{1,6}]デカン-8-イル基、8-エチルトリシクロ[5. 2. 1. 0^{1,6}]デカン-8-イル基、

【0094】1-メチル-1-シクロペンチルエチル基、1-メチル-1-(2-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロペンチル)エチル基、1-メチル-1-シクロヘキシルエチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル基、1-メチル-1-シクロヘプチルエチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基、1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル基、1-メチル-1-(アダマンタン-1-イル)エチル基、1-メチル-1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)エチル基、1-メチル-1-(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)エチル基、1-メチル-1-(テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル)エチル基、1-メチル-1-(トリシクロ[5. 2. 1. 0^{1,6}]デカン-8-イル)エチル基、1,1-ジシクロペンチルエチル基、1,1-ジシクロヘキシルエチル基、1,1-ジ(アダマンタン-1-イル)エチル基、1,1-ジ(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)エチル基、1,1-ジ(テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}]ドデカン-4-イル)エチル基、1,1-ジ(トリシクロ[5. 2. 1. 0^{1,6}]デカン-8-イル)エチル基等を挙げることができる。さらに、一般式(3-2)におけるR⁷としては、水素原子も好ましい。

【0095】繰り返し単位(3-1)を与える好ましい単量体としては、例えば、5-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-(2-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-(3-ヒドロキシプロピル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-[(フルオロ)(ヒドロキシ)メチル]ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-[(ジフルオロ)(ヒドロキシ)メチル]ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-(1,2-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-(1,1,2,2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル)ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、5-[2,2-ジ(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル]ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン、

【0096】ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-メチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-エチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-n-ブチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-n-ヘキシルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-n-オクチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-n-デシルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(5-ヒドロキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル)エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(6-ヒドロキシビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル)エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(9-ヒドロキシテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカン-4-イル)エステル、
 【0097】ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-酢酸、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-プロピオン酸、5-シアノビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-シアノメチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-(2-シアノエチル)ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、5-(3-シアノプロピル)ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸t-ブチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸2-メチル-2-ブチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸2-エチル-2-ブチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸3-エチル-3-ブチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロペンチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-エチルシクロペンチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-エチルシクロヘキシル、
 【0098】ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-メチルアダマンタン-2-イル)エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル)エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-エチルアダマンタン-2-イル)エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-メ

チルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル)エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-エチルビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル)エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4-メチルテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカン-4-イル)エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4-エチルテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカン-4-イル)エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(8-メチルトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1,6}〕デカン-8-イル)エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(8-エチルトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1,6}〕デカン-8-イル)エステル、

【0099】ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチル-1-シクロペンチルエチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチル-1-(2-ヒドロキシシクロペンチル)エチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロペンチル)エチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチル-1-シクロヘキシルエチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチル-1-シクロヘプチルエチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル、

【0100】ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1-メチル-1-(アダマンタン-1-イル)エチル〕エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1-メチル-1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)エチル〕エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1-メチル-1-(ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル)エチル〕エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1-メチル-1-(テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカン-4-イル)エチル〕エステル、ビシクロ〔2. 2. 1〕ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1-メチル-1-(トリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1,6}〕デカン-8-イル)エチル〕エステル、

【0101】ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1, 1-ジシクロペンチルエチル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸1, 1-ジシクロヘキシルエチル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1, 1-ジ(アダマンタン-1-イル)エチル〕エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1, 1-ジ(テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカン-4-イル)エチル〕エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔1, 1-ジ(トリシクロ[5. 2. 1. 0^{1,6}〕デカン-8-イル)エチル〕エステル、

【0102】ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸メチル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸エチル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸n-プロピル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸シクロペンチル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸シクロヘキシル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(アダマンタン-1-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(ビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(7, 7-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-1-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカン-4-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(トリシクロ[5. 2. 1. 0^{1,6}〕デカン-8-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔(テトラヒドロフラン-2-イル)メチル〕エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(1, 1-ジメチル-2-オキソプロピル)エステル、

【0103】ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}〕ノナン-2-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4. 2. 1. 0^{3,7}〕ノナン-2-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(7-オキソ-6-オキサビシクロ[3. 2. 1]オクタン-4-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサビシクロ[3. 2. 1]オクタン-4-イル)エ

テル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4-n-プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2, 2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(4, 4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(5, 5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔(5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル〕エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔(3, 3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル〕エステル、ビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン-5-カルボン酸の〔(4, 4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル〕エステル等のビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エンまたはその誘導体類；

【0104】9-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカ-4-エン、9-ヒドロキシメチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカ-4-エン、9-(2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカ-4-エン、9-(3-ヒドロキシプロピル)テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカ-4-エン、9-〔(フルオロ)(ヒドロキシ)メチル〕テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカ-4-エン、9-〔(ジフルオロ)(ヒドロキシ)メチル〕テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカ-4-エン、9-(1, 2-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル)テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカ-4-エン、9-(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-2-ヒ

ドロキシエチル) テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、9-(2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル) テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、9-[2, 2-ジ(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル] テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、

【0105】テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、9-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、9-エチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、9-n-ブチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、9-n-ヘキシルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、9-n-オクチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、9-n-デシルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル) エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(5-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(6-ヒドロキシビシクロ[2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(9-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(10-ヒドロキシテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エステル、

【0106】テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-酢酸、テトラシクロテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-プロピオン酸、9-シアノテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、9-シアノメチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、9-(2-シアノエチル) テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、9-(3-シアノプロピル) テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン、テトラシクロテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 t-ブチル、テトラシクロテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 2-メチル-2-ブチル、テトラシクロテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4- 50

エン-9-カルボン酸 2-エチル-2-ブチル、テトラシクロテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 3-エチル-3-ブチル、テトラシクロテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 1-メチルシクロペンチル、テトラシクロテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 1-エチルシクロペンチル、テトラシクロテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 1-メチルシクロヘキシル、テトラシクロテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 1-エチルシクロヘキシル、

【0107】テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-メチルアダマンタン-2-イル) エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル) エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-エチルアダマンタン-2-イル) エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-メチルビシクロ[2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-エチルビシクロ[2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(4-メチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(4-エチルテトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(8-メチルトリシクロ[5. 2. 1. 0^{1,6}] デカン-8-イル) エステル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(8-エチルトリシクロ[5. 2. 1. 0^{1,6}] デカン-8-イル) エステル、

【0108】テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 1-メチル-1-シクロペンチルエチル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 1-メチル-1-(2-ヒドロキシシクロペンチル) エチル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロペンチル) エチル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカ-4-エン-9-カルボン酸 1-メチル-1-シクロヘキシルエチル、テトラシクロ[6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデ

カー4-エン-9-カルボン酸1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸1-メチル-1-シクロヘプチルエチル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘプチル)エチル、
 【0109】テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔1-メチル-1-(アダマンタン-1-イル)エチル〕エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔1-メチル-1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル)エチル〕エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔1-メチル-1-(ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エチル〕エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔1-メチル-1-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル)エチル〕エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔1-メチル-1-(トリシクロ[5.2.1.0^{1,6}]デカン-8-イル)エチル〕エステル、
 【0110】テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸1,1-ジシクロペンチルエチル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸1,1-ジシクロヘキシルエチル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔1,1-ジ(アダマンタン-1-イル)エチル〕エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔1,1-ジ(ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エチル〕エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔1,1-ジ(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル)エチル〕エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔1,1-ジ(トリシクロ[5.2.1.0^{1,6}]デカン-8-イル)エチル〕エステル、
 【0111】テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸メチル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸エチル、テトラシクロ[6.2.

1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸n-プロピル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸シクロペンチル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸シクロヘキシル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(アダマンタン-1-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(7,7-ジメチルビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(トリシクロ[5.2.1.0^{1,6}]デカン-8-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の〔(テトラヒドロフラン-2-イル)メチル〕エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(1,1-ジメチル-2-オキソプロピル)エステル、
 【0112】テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(9-メトキシカルボニル-5-オキソ-4-オキサトリシクロ[4.2.1.0^{3,7}]ノナン-2-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(7-オキソ-6-オキサビスシクロ[3.2.1]オクタン-4-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-メトキシカルボニル-7-オキソ-6-オキサビスシクロ[3.2.1]オクタン-4-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(4-メチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(4-エチル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル)エステル、
 【0113】テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(4-n-プロピル-2-オキソテトラヒドロピラン-4-イル)

エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2,2-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(4,4-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(5,5-ジメチル-2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の[(5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル]エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の[(3,3-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル]エステル、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エン-9-カルボン酸の[(4,4-ジメチル-5-オキソテトラヒドロフラン-2-イル)メチル]エステル等のテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカ-4-エンまたはその誘導体類等を挙げることができる。

【0114】また、繰り返し単位(3-2)を与える好ましい単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシメチル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸(フロオロ)(ヒドロキシ)メチル、(メタ)アクリル酸(ジフルオロ)(ヒドロキシ)メチル、(メタ)アクリル酸1,2-ジフルオロ-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸1,1,2,2-テトラフルオロ-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2-トリフルオロメチル-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸2,2-ジ(トリフルオロメチル)-2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸5-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、(メタ)アクリル酸6-ヒドロキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、(メタ)アクリル酸9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル、(メタ)アクリル酸10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0

1,7]ドデカン-4-イル、

【0115】(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸カルボキシメチル、(メタ)アクリル酸2-カルボキシエチル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-カルボキシアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸5-カルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、(メタ)アクリル酸6-カルボキシビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、(メタ)アクリル酸9-カルボキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル、(メタ)アクリル酸10-カルボキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル、(メタ)アクリル酸シアノメチル、(メタ)アクリル酸2-シアノエチル、(メタ)アクリル酸3-シアノプロピル、(メタ)アクリル酸3-シアノアダマンタン-1-イル、(メタ)アクリル酸5-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、(メタ)アクリル酸6-シアノビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、(メタ)アクリル酸9-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル、(メタ)アクリル酸10-シアノテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル、

【0116】(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-メチル-2-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチル-2-ブチル、(メタ)アクリル酸3-エチル-3-ブチル、(メタ)アクリル酸1-メチルシクロペンチル、(メタ)アクリル酸1-エチルシクロペンチル、(メタ)アクリル酸1-メチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸1-エチルシクロヘキシル、(メタ)アクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル、(メタ)アクリル酸2-メチル-3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル、(メタ)アクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イル、(メタ)アクリル酸2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、(メタ)アクリル酸2-エチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、(メタ)アクリル酸4-メチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル、(メタ)アクリル酸4-エチルテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル、(メタ)アクリル酸8-メチルトリシクロ[5.2.1.0^{1,6}]デカン-8-イル、(メタ)アクリル酸8-エチルトリシクロ[5.2.1.0^{1,6}]デカン-8-イル、

【0117】(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロペンチルエチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-(2-ヒドロキシシクロペンチル)エチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロペンチル)エチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-シクロヘキシルエチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘキシル)エチル、(メタ)アクリル酸1-メチル-1-(4-ヒドロキシシク

ロヘキシル) エチル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-シクロヘプチルエチル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-(3-ヒドロキシシクロヘプチル) エチル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-(4-ヒドロキシシクロヘプチル) エチル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-(アダマンタン-1-イル) エチル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-(3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル) エチル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル) エチル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル) エチル、(メタ) アクリル酸 1-メチル-1-(トリシクロ[5.2.1.0^{1,6}]デカン-8-イル) エチル、

【0118】(メタ) アクリル酸 1, 1-ジシクロペンチルエチル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジシクロヘキシルエチル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジ(アダマンタン-1-イル) エチル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジ(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル) エチル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジ(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル) エチル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジ(トリシクロ[5.2.1.0^{1,6}]デカン-8-イル) エチル、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸 n-プロピル、(メタ) アクリル酸シクロペンチル、(メタ) アクリル酸シクロヘキシル、(メタ) アクリル酸アダマンタン-1-イル、(メタ) アクリル酸ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル、(メタ) アクリル酸 7, 7-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル、(メタ) アクリル酸テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル、(メタ) アクリル酸トリシクロ[5.2.1.0^{1,6}]デカン-8-イル、(メタ) アクリル酸(テトラヒドロフラン-2-イル) メチル、(メタ) アクリル酸 1, 1-ジメチル-2-オキソプロピル等の(メタ) アクリル酸またはその誘導体等を挙げることができる。

【0119】樹脂(A)は、さらに、繰り返し単位(3)以外の他の繰り返し単位を1種以上有することができる。繰り返し単位(3)以外の他の繰り返し単位を与える単量体としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類；(メタ) アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、

クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル化合物；(メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド化合物または不飽和イミド化合物；N-ビニル- ϵ -カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール等の他の含窒素ビニル化合物；クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、メサコン酸等の不飽和カルボン酸(無水物)類等の単官能性単量体や、

【0120】メチレングリコールジ(メタ) アクリレート、エチレングリコールジ(メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 8-オクタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 4-ビス(2-ヒドロキシプロピル) ベンゼンジ(メタ) アクリレート、1, 3-ビス(2-ヒドロキシプロピル) ベンゼンジ(メタ) アクリレート、1, 2-アダマンタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 3-アダマンタンジオールジ(メタ) アクリレート、1, 4-アダマンタンジオールジ(メタ) アクリレート、トリシクロデカニルジメチロールジ(メタ) アクリレート等の多官能性単量体を挙げることができる。

【0121】これらの単量体のうち、(メタ) アクリロニトリル、N, N-ジメチル(メタ) アクリルアミド、マレイミド、クロトン酸、無水マレイン酸、2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサンジオールジ(メタ) アクリレート等が好ましい。

【0122】本発明における樹脂(A)としては、例えば、繰り返し単位(1-1)と繰り返し単位(2-1)とを有する樹脂が好ましい。樹脂(A)における繰り返し単位の好ましい組み合わせの具体例としては、下記式(A1)~(A3)で表される組み合わせ等を挙げることができる。

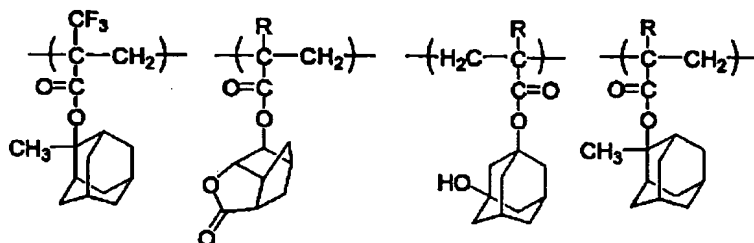
【0123】

【化14】

41

42

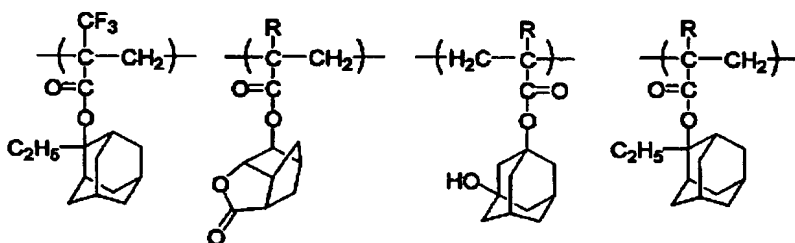
(A1)



【0124】

10 【化15】

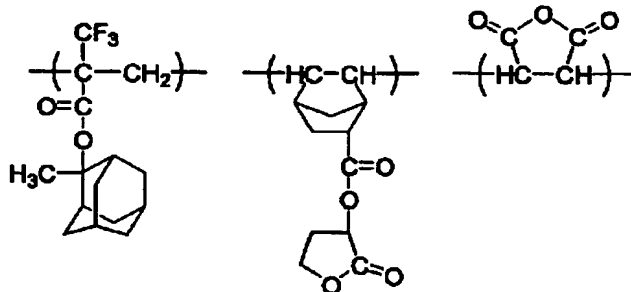
(A2)



【0125】

20 【化16】

(A3)



【式(A1)および式(A2)において、各Rは水素原子またはメチル基を示す。】

【0126】樹脂(A)において、繰返し単位(1)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、5～50モル%、好ましくは5～40モル%、さらに好ましくは5～40モル%である。この場合、繰返し単位(1)の含有率が5モル%未満では、レジストとしての解像度や露光部の現像液に対する溶解性が低下する傾向があり、一方50モル%を超えると、レジストとしての現像性やドライエッチング耐性が低下する傾向がある。また、繰返し単位(2)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、10～70モル%、好ましくは20～60モル%、さらに好ましくは30～60モル%である。この場合、繰返し単位(2)の含有率が10モル%未満では、レジストとしての現像性や基板への密着性が低下する傾向があり、一方70モル%を超えると、レジストとしての解像度が低下する傾向がある。また、繰返し単位(3)の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、80モル%以下、好ましくは70モル%以下、さらに好ましくは60モル%以下である。この場合、繰返し単位(3)の含有率が80モル%を超えると、レジ

ストとして露光部の現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。さらに、繰返し単位(3)以外の他の繰返し単位の含有率は、全繰返し単位に対して、通常、60モル%以下、好ましくは50モル%以下である。

【0127】樹脂(A)は、例えば、各繰返し単位に対応する単量体の混合物を、ヒドロパーオキシド類、ジアルキルパーオキシド類、ジアシルパーオキシド類、アゾ化合物等のラジカル重合開始剤を使用し、必要に応じて連鎖移動剤の存在下、適当な溶媒中で重合することにより製造することができる。前記重合に使用される溶媒としては、例えば、n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、n-ノナン、n-デカン等のアルカン類；シクロヘキサン、シクロヘプタン、シクロオクタン、デカリン、ノルボルナン等のシクロアルカン類；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、クメン等の芳香族炭化水素類；クロロブタン類、プロモヘキサン類、ジクロロエタン類、フルオロクロロエタン類、ヘキサメチレンジプロミド、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、プロピオン酸メチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の飽和カルボン酸

エステル類；γ-ブチロラクトン等のアルキルラクトン類；テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン類、ジエトキシエタン類等のエーテル類；2-ブタノン、2-ヘプタノン、メチルイソブチルケトン等のアルキルケトン類；シクロヘキサノン等のシクロアルキルケトン類；2-プロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のアルコール類等を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、前記重合における反応温度は、通常、40～120℃、好ましくは50～100℃であり、反応時間は、通常、1～48時間、好ましくは1～24時間である。

【0128】本発明における樹脂(A)は、ハロゲン、金属等の不純物が少ない程好ましいのは当然であるが、残留モノマーやオリゴマー成分についても規定値以下、例えば高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で測定した値が0.1重量%以下であることが好ましく、それにより、レジストとしての感度、解像度、プロセス安定性、パターン形状等をさらに改善することができるだけでなく、レジストパターンの形成に使用される組成物溶液中の異物量の変動や感度等の経時変化が少なく、安定したレジスト性能を示す感放射線性樹脂組成物を提供することができる。樹脂(A)の精製法としては、例えば、次の方法を挙げることができる。まず、金属等の不純物を除去する方法としては、ゼータ電位フィルターを用いて樹脂溶液中の金属を吸着させる方法や、蓚酸やスルホン酸等の酸性水溶液で樹脂溶液を洗浄することにより金属をキレートとして除去する方法等を挙げることができる。また、残留モノマーやオリゴマー成分を規定値以下に下げる方法としては、水洗；適切な溶媒を選択しあるいは組み合わせて残留モノマーやオリゴマー成分を除去する液々抽出、適切な溶媒を選択しあるいは組み合わせて特定分子量以下の低分子量成分のみを抽出除去する限外ろ過等の液相精製法；樹脂溶液を貧溶媒中へ滴下して樹脂を凝固させて残留モノマー等を除去する再沈澱、ろ別した樹脂を貧溶媒で洗浄する方法等の固相精製法を挙げることができ、またこれらの方法を組み合わせることもできる。前記液相精製法に使用される溶媒および前記固相精製法に使用される貧溶媒は、精製される樹脂に応じて適宜選定される。

【0129】樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算重量平均分子量(以下、「Mw」という。)は、通常、1,000～3,000,000、好ましくは2,000～200,000、さらに好ましくは3,000～100,000である。この場合、樹脂(A)のMwが1,000未満では、レジストとしての耐熱性が低下する傾向があり、一方300,000を超えると、レジストとして露光部の現像液に対する溶解性が低下する傾向がある。また、樹脂(A)のMwとゲルパーミエーションクロマト

グラフィー(GPC)によるポリスチレン換算数平均分子量(以下、「Mn」という。)との比(Mw/Mn)は、通常、1～5、好ましくは1～3である。本発明において、樹脂(A)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0130】本発明の樹脂(A)は、繰返し単位

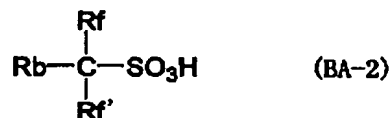
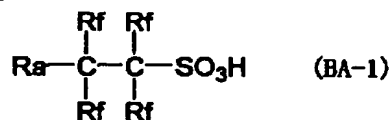
(1)のエステル構造中のカルボニル基に対してα-位の主鎖炭素原子がパーフルオロアルキル基を有するため、該繰返し単位中の-C(R¹)₂に相当する構造が解離して形成されるカルボキシル基の酸性度が強く、また繰返し単位(2)を有することとあいまって、レジストとしたときに、特に、解像度が向上し、しかも露光後の露光部の現像液に対する溶解性が良好となって現像欠陥が極めて少なくなるという優れた効果を奏する。

【0131】(B)成分

本発明における(B)成分は、可視光線、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等の放射線による露光により酸を発生する感放射線性酸発生剤(以下、「酸発生剤(B)」という。)からなる。酸発生剤(B)は、露光により発生した酸の作用によって、樹脂(A)中に存在する酸解離性基を解離させ、その結果レジスト被膜の露光部がアルカリ現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターンを形成する作用を有するものである。酸発生剤(B)から発生する酸としては、下記式(BA-1)～(BA-5)で表されるものが好ましい。

【0132】

【化17】



【0133】〔式(BA-1)において、各Rfは相互に独立にフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、Raは水素原子、フッ素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、炭素数3～20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3～20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基および該環状の1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。

【0134】式(BA-2)において、Rfはフッ素原子ま

たはトリフルオロメチル基を示し、Rf'は水素原子、フッ素原子、メチル基またはトリフルオロメチル基を示し、Rbは水素原子、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3~20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基および該環状の1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。

【0135】式(BA-3)において、Rsは炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基または炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基は置換されていてもよい。

【0136】式(BA-4)において、Rcは炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基、炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基または炭素数3~20の環状の1価のフッ素化炭化水素基を示し、該環状の1価の炭化水素基および該環状の1価のフッ素化炭化水素基は置換されていてもよい。

【0137】式(BA-5)において、ReはRa-SO₂-基またはRa-CO-基を示し、Raは式(B-1)におけるRaと同義である。但し、酸発生剤(B)から発生する酸が式(BA-1)で表される酸と式(BA-5)で表される酸との混合物を含むとき、式(BA-1)で表される酸のRaと式(BA-5)で表される酸のRaとは同一でも異なってもよい。]

【0138】式(BA-1)~(BA-5)において、Ra、Rb、Rs、RcおよびReの炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、2-メチルプロピル基、1-メチルプロピル基、t-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-ヘプチル基、n-オクチル基等を挙げることができる。また、Ra、RcおよびReの炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のフッ素化アルキル基としては、例えば、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロ-n-プロピル基、ヘプタフルオロ-i-プロピル基、ノナフルオロ-n-ブチル基、ノナフルオロ-2-メチルプロピル基、ノナフルオロ-1-メチルプロピル基、ノナフルオロ-t-ブチル基、パーフルオロ-n-ペンチル基、パーフルオロ-n-ヘキシル基、パーフルオロ-n-ヘプチル基、パーフルオロ-n-オクチル基等を挙げることができる。

【0139】また、Ra、Rb、Rs、RcおよびReの炭素数3~20の環状の1価の炭化水素基としては、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、2-ナフチル基、シクロアルキル基、アダマンタン-1-イル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル基、10-カンファニル基等を挙げることができる。

また、Ra、Rb、RcおよびReの炭素数3~20の環状の1価のフッ素化炭化水素基としては、例えば、フェニル基、2-ナフチル基、2-ナフチル基、シクロアルキル基、アダマンタン-1-イル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル基または10-カンファニル基を1個以上のフッ素原子で置換した基等を挙げることができる。

【0140】前記式(BA-1)で表される酸としては、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸、ペンタフルオロエタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-n-プロパンスルホン酸、ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-n-ブタンスルホン酸、ノナフルオロ-n-ブタンスルホン酸、1,1,2,2-テトラフルオロ-n-オクタンスルホン酸、パーフルオロ-n-オクタンスルホン酸等の直鎖状または分岐状のフッ素化アルキルスルホン酸類；

【0141】1,1,2,2-テトラフルオロエタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-1,2,2-トリフルオロエタンスルホン酸、2-トリフルオロメチル-1,1,2-トリフルオロエタンスルホン酸、1,2-ジ(トリフルオロメチル)-1,2-ジフルオロエタンスルホン酸、1,1-ジ(トリフルオロメチル)-2,2-ジフルオロエタンスルホン酸または2,2-ジ(トリフルオロメチル)-1,1-ジフルオロエタンスルホン酸の各2-位に位置する水素原子を、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2,3-ジフルオロフェニル基、2,4-ジフルオロフェニル基、2,5-ジフルオロフェニル基、2,6-ジフルオロフェニル基、3,4-ジフルオロフェニル基、3,5-ジフルオロフェニル基、3,6-ジフルオロフェニル基、2,3,4,5,6-ペンタフルオロフェニル基、ナフタレン-1-イル基、ナフタレン-2-イル基、アダマンタン-1-イル基、アダマンタン-2-イル基、3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル基、3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、5-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、6-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、7,7-ジメチルビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル基、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル基、9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル基または10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}]ドデカン-4-イル基で置換した酸等を挙げることができる。

【0142】また、式(BA-2)で表される酸としては、例えば、1-フルオロエタンスルホン酸、1-フルオロ-n-プロパンスルホン酸、1-フルオロ-n-ブタン

スルホン酸、1-フルオロ-*n*-オクタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロ-*n*-プロパンスルホン酸、1, 1-ジフルオロ-*n*-ブタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロ-*n*-オクタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-*n*-プロパンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-*n*-ブタンスルホン酸、1-トリフルオロメチル-*n*-オクタンスルホン酸、1, 1-ジ(トリフルオロメチル)エタンスルホン酸、1, 1-ジ(トリフルオロメチル)-*n*-プロパンスルホン酸、1, 1-ビス(トリフルオロメチル)-*n*-ブタンスルホン酸、1, 1-ジ(トリフルオロメチル)-*n*-オクタンスルホン酸等の直鎖或いは分岐状のフッ素化アルキルスルホン酸類；

【0143】モノフルオロメタンスルホン酸、ジフルオロメタンスルホン酸、1-フルオロエタンスルホン酸、1, 1-ジフルオロエタンスルホン酸、(トリフルオロメチル)メタンスルホン酸、1-(トリフルオロメチル)エタンスルホン酸、ジ(トリフルオロメチル)メタンスルホン酸または1, 1-ジ(トリフルオロメチル)エタンスルホン酸の各1-位に位置する水素原子または各2-位に位置する水素原子を、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、4-トリフルオロメチルフェニル基、2, 3-ジフルオロフェニル基、2, 4-ジフルオロフェニル基、2, 5-ジフルオロフェニル基、2, 6-ジフルオロフェニル基、3, 4-ジフルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、3, 6-ジフルオロフェニル基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル基、ナフタレン-1-イル基、ナフタレン-2-イル基、アダマンタン-1-イル基、アダマンタン-2-イル基、3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル基、3-ヒドロキシアダマンタン-2-イル基、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル基、5-ヒドロキシビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル基、6-ヒドロキシビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル基、7, 7-ジメチルビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル基、テトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカン-4-イル基、9-ヒドロキシテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカン-4-イル基または10-ヒドロキシテトラシクロ〔6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカン-4-イル基で置換した酸等を挙げることができる。

【0144】また、式(BA-3)で表される酸としては、例えば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、*n*-プロパンスルホン酸、*n*-ブタンスルホン酸、2-メチルプロパンスルホン酸、1-メチルプロパンスルホン酸、*t*-ブタンスルホン酸、*n*-ペンタンスルホン酸、*n*-ヘキサンスルホン酸、*n*-オクタンスルホン酸、シクロペンタンスルホン酸、シクロヘキサンスルホン酸等の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキルスルホン酸類；ベ

ンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、ベンジルスルホン酸、 α -ナフタレンスルホン酸、 β -ナフタレンスルホン酸等の芳香族スルホン酸類；10-カンファースルホン酸等を挙げることができる。

【0145】また、式(BA-4)で表される酸としては、例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、カプロン酸、安息香酸、サリチル酸、フタル酸、テレフタル酸、 α -ナフタレンカルボン酸、 β -ナフタレンカルボン酸、シクロブタンカルボン酸、シクロペンタンカルボン酸、シクロヘキサンカルボン酸、アダマンタン-1-カルボン酸、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-カルボン酸、アダマンタン-1-酢酸、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-酢酸、リトコール酸、デオキシコール酸、ケノデオキシコール酸、コール酸等のモノカルボン酸類；シクロブタン-1, 1-ジカルボン酸、シクロブタン-1, 2-ジカルボン酸、シクロペンタン-1, 1-ジカルボン酸、シクロペンタン-1, 2-ジカルボン酸、シクロペンタン-1, 3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 1-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 3-ジカルボン酸、シクロヘキサン-1, 4-ジカルボン酸、アダマンタン-1, 3-ジカルボン酸、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸、アダマンタン-1, 3-ジ酢酸、ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2, 3-ジ酢酸等のジカルボン酸類等を挙げることができる。

【0146】さらに、式(BA-5)で表される酸としては、例えば、N, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-*n*-プロパンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(ヘプタフルオロ-*n*-プロパンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-*n*-ブタンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-*n*-オクタンスルホニル)イミド酸、N, N-ビス(パーフルオロ-*n*-オクタンスルホニル)イミド酸、N-トリフルオロメタンスルホニル・N-ペンタフルオロエタンスルホニルイミド酸、N-トリフルオロメタンスルホニル・N-ヘプタフルオロ-*n*-プロパンスルホニルイミド酸、N-トリフルオロメタンスルホニル・N-ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニルイミド酸、N-ペンタフルオロエタンスルホニル・N-ヘプタフルオロ-*n*-プロパンスルホニルイミド酸、N-ペンタフルオロエタンスルホニル・N-ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニルイミド酸、N-ヘプタフルオロ-*n*-プロパンスルホニル・N-ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニルイミド酸等を挙げることができる。

【0147】前記式(BA-1)～(BA-5)で表される酸を

発生する化合物としては、例えば、オニウム塩化合物、スルホンイミド化合物、スルホン化合物、スルホン酸エステル化合物、ジスルホニルジアゾメタン化合物、ジスルホニルメタン化合物、オキシムスルホネート化合物、ヒドラジンスルホネート化合物等を挙げることができる。

【0148】前記オニウム塩化合物としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩（テトラヒドロチオフエニウム塩を含む。）、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等を挙げることができる。好ましいオニウム塩化合物としては、例えば、ジフェニルヨードニウム塩、ジ（4-*t*-ブチルフェニル）ヨードニウム塩、ジ（*p*-トルイル）ヨードニウム塩、ジ（3, 4-ジメチルフェニル）ヨードニウム塩、4-ニトロフェニル・フェニルヨードニウム塩、ジ（3-ニトロフェニル）ヨードニウム塩、4-メトキシフェニル・フェニルヨードニウム塩、ジ（4-クロロフェニル）ヨードニウム塩、ジ（4-トリフルオロメチルフェニル）ヨードニウム塩、ビフェニレンヨードニウム塩、ジ（ナフタレン-2-イル）ヨードニウム塩、2-クロロビフェニレンヨードニウム塩等のヨードニウム塩；トリフェニルスルホニウム塩、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、4-*t*-ブトキシフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、4-ヒドロキシフェニル・ジフェニルスルホニウム塩、トリ（4-メトキシフェニル）スルホニウム塩、ジ（4-メトキシフェニル）・*p*-トルイルスルホニウム塩、フェニル・ビフェニレンスルホニウム塩、4-フェニルチオフエニル・ジフェニルスルホニウム塩、4, 4'-ビス（ジフェニルスルホニオフェニル）スルフィド塩等のアリールスルホニウム塩；

【0149】ジシクロヘキシル・メチルスルホニウム塩、ジメチル・シクロヘキシルスルホニウム塩、トリシクロヘキシルスルホニウム塩等のトリ（シクロ）アルキルスルホニウム塩；シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシル・メチルスルホニウム塩、ジシクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、2-オキソシクロヘキシルジメチルスルホニウム塩、ビスクロ

【2. 2. 1】ヘプタン-2-イル・メチル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、ビスクロ【2. 2. 1】ヘプタン-2-イル・シクロヘキシル・2-オキソシクロヘキシルスルホニウム塩、1-〔2-（ナフタレン-1-イル）-2-オキソエチル〕テトラヒドロチオフエニウム塩、1-〔2-（ナフタレン-2-イル）-2-オキソエチル〕テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（2-オキソ-*n*-ブチル）テトラヒドロチオフエニウム塩等の2-オキソスルホニウム塩；ナフタレン-1-イル・ジメチルスルホニウム塩、ナフタレン-1-イル・ジエチルスルホニウム塩、4-シアノナフタレン-1-イル・ジメチルスルホニウム塩、4-ニトロ

ナフタレン-1-イル・ジメチルスルホニウム塩、4-ニトロナフタレン-1-イル・ジエチルスルホニウム塩、4-メチルナフタレン-1-イル・ジメチルスルホニウム塩、4-メチルナフタレン-1-イル・ジエチルスルホニウム塩、4-ヒドロキシナフタレン-1-イル・ジメチルスルホニウム塩、4-ヒドロキシナフタレン-1-イル・ジエチルスルホニウム塩等のナフタレン-1-イル・ジアルキルスルホニウム塩；

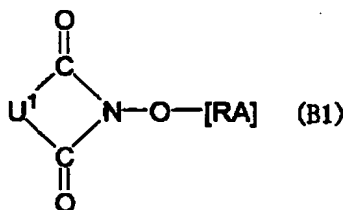
【0150】1-（4-ヒドロキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（4-メトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（4-エトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（4-メトキシメトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（4-エトキシメトキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム塩、1-〔4-（1-メトキシエトキシ）ナフタレン-1-イル〕テトラヒドロチオフエニウム塩、1-〔4-（2-メトキシエトキシ）ナフタレン-1-イル〕テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（4-メトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（4-エトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（4-*n*-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（4-*i*-プロポキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（4-*n*-ブトキシカルボニルオキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム塩、1-〔4-（2-テトラヒドロフラニルオキシ）ナフタレン-1-イル〕テトラヒドロチオフエニウム塩、1-〔4-（2-テトラヒドロピラニルオキシ）ナフタレン-1-イル〕テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（4-ベンジルオキシナフタレン-1-イル）テトラヒドロチオフエニウム塩、4-（4-*n*-ブトキシナフタレン-1-イル）-4-チオニアトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1,4}〕デカン塩、（4-エトキシナフタレン-1-イル）-4-チオニアトリシクロ〔5. 2. 1. 0^{1,4}〕デカン塩、1-〔4-（ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）オキシナフタレン-1-イル〕テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル）テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（3, 5-ジメチル-4-エトキシフェニル）テトラヒドロチオフエニウム塩、1-（3, 5-ジメチル-4-*n*-ブトキシフェニル）テトラヒドロチオフエニウム塩等のアリールチオフエニウム塩等を挙げることができる。

【0151】前記スルホンイミド化合物としては、例え

ば、下記一般式 (B 1) で表される化合物を挙げることができる。

【0152】

【化18】



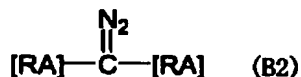
〔一般式 (B 1) において、[RA] は前記式 (BA-1) ~ (BA-4) で表される何れかの酸の残基を示し、それが解離したとき式 (BA-1) ~ (BA-4) で表される酸を生成する基であり、U¹ は 2 価の有機基を示す。〕

【0153】一般式 (B 1) で表される化合物は、一般式 (B 1) 中の [RA] 基を水素原子で置換した化合物 (以下、「母核化合物 (B 1)」という。) と前記式 (BA-1) ~ (BA-4) で表される酸の残基とがスルホニル結合あるいはカルボニル結合を介して結合した構造を有する化合物である。母核化合物 (B 1) としては、例えば、N-ヒドロキシスクシニミド、N-ヒドロキシジフェニルマレイミド、N-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシ-7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-5, 6-オキシ-2, 3-ジカルボキシイミド、N-ヒドロキシナフチルイミド、N-ヒドロキシフタルイミド等を挙げることができる。

【0154】前記スルホン化合物としては、例えば、β-ケトスルホン、β-スルホニルスルホンや、これらの α-ジアゾ化合物等を挙げることができる。スルホン酸エステル化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル、ハロアルキルスルホン酸エステル、アリールスルホン酸エステル、イミノスルホネート等を挙げることができる。前記ジスルホニルジアゾメタン化合物としては、例えば、下記一般式 (B 2) で表される化合物を挙げることができる。

【0155】

【化19】

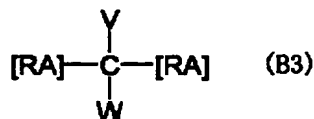


〔一般式 (B 2) において、各 [RA] は相互に独立に前記一般式 (B 1) における [RA] と同義である。〕

【0156】前記ジスルホニルメタン化合物としては、例えば、下記一般式 (B 3) で表される化合物を挙げることができる。

【0157】

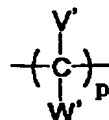
【化20】



〔一般式 (B 3) において、各 [RA] は相互に独立に前記一般式 (B 1) における [RA] と同義であり、V および W は少なくとも一方がアリール基であるか、あるいは V と W が相互に連結して少なくとも 1 個の不飽和結合を有する単環構造または多環構造を形成しているか、あるいは V と W が相互に連結して下記式

【0158】

【化21】

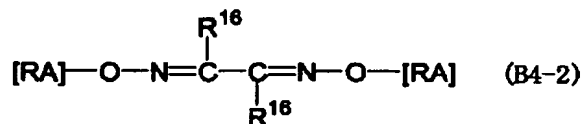


(但し、V' および W' は相互に同一でも異なってもよく、かつ複数存在する V' および W' は相互に同一でも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示すか、あるいは同一のもしくは異なる炭素原子に結合した V' と W' が相互に連結して炭素単環構造を形成しており、p は 2 ~ 10 の整数である。) で表される基を形成している。〕

【0159】前記オキシムスルホネート化合物としては、例えば、下記一般式 (B 4-1) または一般式 (B 4-2) で表される化合物を挙げることができる。

【0160】

【化22】



〔一般式 (B 4-1) および一般式 (B 4-2) において、各 [RA] は相互に独立に前記一般式 (B 1) における [RA] と同義であり、各 R¹⁶ は相互に独立に 1 価の有機基を示す。〕

【0161】一般式 (B 4-1) および一般式 (B 4-2) において、R¹⁶ の具体例としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、フェニル基、トシル基等を挙げることができる。

【0162】前記ヒドラジンスルホネート化合物としては、例えば、ビス (ベンゼン) スルホニルヒドラジン、ビス (p-トルエン) スルホニルヒドラジン、ビス (トリフルオロメタン) スルホニルヒドラジン、ビス (ノナフルオロ-n-ブタン) スルホニルヒドラジン、ビス

ー t-ブチルフェニル) ヨードニウム 2- (5-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4- t-ブチルフェニル) ヨードニウム 2- (6-ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4- t-ブチルフェニル) ヨードニウム 2- (テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4- t-ブチルフェニル) ヨードニウム 2- (9-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4- t-ブチルフェニル) ヨードニウム 2- (10-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、

【0166】ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムN, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムN, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムN, N-ビス(ヘプタフルオロ-*n*-プロパンスルホニル)イミデート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-*n*-ブタンスルホニル)イミデート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム10-カンファースルホネート、

【0167】トリフェニルスルホニウムトリフルオロメ
タンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフル
オロ-*n*-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホ
ニウムパーフルオロ-*n*-オクタンスルホネート、トリフ
ェニルスルホニウム2-（ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプ
タン-2-イル）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエ
タンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2-（5
-ヒドロキシビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル
）-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネ
ート、トリフェニルスルホニウム2-（6-ヒドロキシ
ビスクロ〔2. 2. 1〕ヘプタン-2-イル）-1,
1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリ
フェニルスルホニウム2-（テトラシクロ〔6. 2.
1. 1^{3,6}. 0^{1,7}〕ドデカン-4-イル）-1, 1,
2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェ
ニルスルホニウム2-（9-ヒドロキシテトラシクロ〔

【0165】ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムノナフルオロー-*n*-ブタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウムパーフルオロー-*n*-オクタンスルホネート、ビス(4-*t*-ブチルフェニル)ヨードニウム2-(ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス(4

【0171】 1-〔2-(ナフタレン-1-イル)-2-
 -オキソエチル〕テトラヒドロチオフェニウムトリフル
 オロメタンスルホネート、1-〔2-(ナフタレン-1-
 -イル)-2-オキソエチル〕テトラヒドロチオフェニ
 ウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-〔2-
 -(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル〕テト
 ラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンス
 ルホネート、1-〔2-(ナフタレン-1-イル)-2-
 -オキソエチル〕テトラヒドロチオフェニウム2-(ピ
 シクロ〔2.2.1〕ヘプタン-2-イル)-1,1,
 2,2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-〔2-
 -(ナフタレン-1-イル)-2-オキソエチル〕テト
 ラヒドロチオフェニウム2-(5-ヒドロキシピシクロ
 〔2.2.1〕ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-
 テトラフルオロエタンスルホネート、1-〔2-(ナ
 フタレン-1-イル)-2-オキソエチル〕テトラヒド
 ロチオフェニウム2-(6-ヒドロキシピシクロ〔2.
 2.1〕ヘプタン-2-イル)-1,1,2,2-テト
 ラフルオロエタンスルホネート、1-〔2-(ナフタレ
 ン-1-イル)-2-オキソエチル〕テトラヒドロチオ

10

20

30

40

【0179】1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムノナフル

50

【0181】1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムトリフルオロメタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム2-(ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム2-(5-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム2-(6-ヒドロキシビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム2-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}])ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム2-(9-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}])ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム2-(10-ヒドロキシテトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}])ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、

【0182】1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムN, N-ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムN, N-ビス(ペンタフルオロエタンスルホニル)イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムN, N-ビス(ヘプタフルオロ-n-プロパンスルホニル)イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムN, N-ビス(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル)イミデート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウムベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム4-トリフルオロメチルベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム2, 4-ジフルオロベンゼンスルホネート、1-(3, 5-ジメチル-4-ブトキシフェニル)テトラヒドロチオフエニウム2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート、

6. 1. 2. 1. $1^{3.6}$. $0^{3.7}$] ドデカン-4-イル) -
1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- [2- (9-ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. $1^{3.6}$. $0^{3.7}$] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2, 4-ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (10-カンファースルホニルオキシ) ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、

【01885】N—(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) —7—オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—5—エン—2, 3—ジカルボキシイミド、N—(ノナフルオロ—n—プタンスルホニルオキシ) —7—オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—5—エン—2, 3—ジカルボキシイミド、N—(パーフルオロ—n—オクタンスルホニルオキシ) —7—オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—5—エン—2, 3—ジカルボキシイミド、N—〔2—(ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン—2—イル) —1, 1, 2, 2—テトラフルオロエタンスルホニルオキシ〕 —7—オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—5—エン—2, 3—ジカルボキシイミド、N—〔2—(5—ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—イル) —1, 1, 2, 2—テトラフルオロエタンスルホニルオキシ〕 —7—オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—5—エン—2, 3—ジカルボキシイミド、N—〔2—(6—ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—イル) —1, 1, 2, 2—テトラフルオロエタンスルホニルオキシ〕 —7—オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—5—エン—2, 3—ジカルボキシイミド、N—〔2—(7—ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—イル) —1, 1, 2, 2—テトラフルオロエタンスルホニルオキシ〕 —7—オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—5—エン—2, 3—ジカルボキシイミド、N—〔2—(8—ヒドロキシビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—2—イル) —1, 1, 2, 2—テトラフルオロエタンスルホニルオキシ〕 —7—オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—5—エン—2, 3—ジカルボキシイミド、N—〔2—(9—ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ドデカン—4—イル) —1, 1, 2, 2—テトラフルオロエタンスルホニルオキシ〕 —7—オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト—5—エン—2, 3—ジカルボキシイミド、N—〔2—(10—ヒドロキシテトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{1,7}] ド

デカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (ベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (4-トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2, 4-ジフルオロベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N- (10-カンファースルホニルオキシ) -7-オキサビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド等を挙げることができる。

【0186】これらの酸発生剤 (B) のうち、さらに好ましくは、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム2- (テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムN, N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、ジフェニルヨードニウム10-カンファースルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム2- (テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウムN, N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、ビス (4-t-ブチルフェニル) ヨードニウム10-カンファースルホネート、

【0187】トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘ

タン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム2- (テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムN, N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、トリフェニルスルホニウム10-カンファースルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム2- (テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、1- (4-n-ブトキシナフタレン-1-イル) テトラヒドロチオフェニウム10-カンファースルホネート、

【0188】1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムパーフルオロ-n-オクタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム2- (テトラシクロ [6. 2. 1. 1^{3,6}. 0^{2,7}] ドデカン-4-イル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホネート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウムN, N-ビス (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニル) イミデート、1- (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル) テトラヒドロチオフェニウム10-カンファースルホネート、N- (トリフルオロメタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- (パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) スクシンイミド、N- [2- (ビシクロ [2. 2. 1] ヘプタン-2-イ

ル) -1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] スクシンイミド、N-〔2-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}])ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) スクシンイミド、

【0189】N-(トリフルオロメタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(ノナフルオロ-n-ブタンスルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(パーフルオロ-n-オクタンスルホニルオキシ) ビシクロ

[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-(ビシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-〔2-(テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{1,7}])ドデカン-4-イル)-1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンスルホニルオキシ] ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ) ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2, 3-ジカルボキシイミド等である。

【0190】本発明において、酸発生剤(B)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸発生剤(B)の使用量は、レジストとしての感度および現像性を確保する観点から、樹脂(A)100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、さらに好ましくは0.1~7重量部である。この場合、酸発生剤

(B)の使用量が0.1重量部未満では、レジストとしての感度および現像性が低下する傾向があり、一方10重量部を超えると、放射線に対する透明性が低下して、矩形のレジストパターンを得られ難くなる傾向がある。

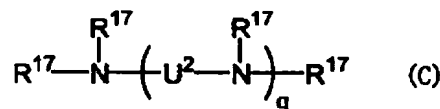
【0191】各種添加剤

本発明の感放射線性樹脂組成物には、露光により酸発生剤(B)から生じる酸のレジスト被膜中における拡散現象を制御し、非露光領域における好ましくない化学反応を抑制する作用を有する酸拡散制御剤を配合することが好ましい。このような酸拡散制御剤を配合することにより、得られる感放射線性樹脂組成物の貯蔵安定性がさらに向上し、またレジストとしての解像度がさらに向上するとともに、露光から現像処理までの引き置き時間(PED)の変動によるレジストパターンの線幅変化を抑えることができ、プロセス安定性に極めて優れた組成物が得られる。酸拡散制御剤としては、レジストパターンの形成工程中の露光や加熱処理により塩基性が変化しない含窒素有機化合物が好ましい。このような含窒素有機化合物としては、例えば、下記一般式(C)で表される化合物(以下、「酸拡散制御剤(C)」という。)を挙げ

ることができる。

【0192】

【化23】



〔一般式(C)において、各R¹⁷は相互に独立に水素原子、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、これらのアルキル基、アリール基およびアラルキル基は水酸基等の官能基で置換されていてもよく、U²は2価の有機基を示し、qは0~2の整数である。〕

【0193】酸拡散制御剤(C)において、q=0の化合物を「含窒素化合物(α)」とし、q=1~2の化合物を「含窒素化合物(β)」とする。また、窒素原子を3個以上有するポリアミノ化合物および重合体をまとめて「含窒素化合物(γ)」とする。さらに、酸拡散制御剤(C)以外の含窒素有機化合物としては、例えば、4級アンモニウムヒドロキシド化合物、アミド基含有化合物、ウレア化合物、含窒素複素環化合物等を挙げることができる。

【0194】含窒素化合物(α)としては、例えば、n-ヘキシルアミン、n-ヘプチルアミン、n-オクチルアミン、n-ノニルアミン、n-デシルアミン、シクロヘキシルアミン等のモノ(シクロ)アルキルアミン類；ジ-n-ブチルアミン、ジ-n-ペンチルアミン、ジ-n-ヘキシルアミン、ジ-n-ヘプチルアミン、ジ-n-オクチルアミン、ジ-n-ノニルアミン、ジ-n-デシルアミン、シクロヘキシルメチルアミン、ジシクロヘキシルアミン等のジ(シクロ)アルキルアミン類；トリエチルアミン、トリ-n-プロピルアミン、トリ-n-ブチルアミン、トリ-n-ペンチルアミン、トリ-n-ヘキシルアミン、トリ-n-ヘプチルアミン、トリ-n-オクチルアミン、トリ-n-ノニルアミン、トリ-n-デシルアミン、シクロヘキシルジメチルアミン、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリシクロヘキシルアミン等のトリ(シクロ)アルキルアミン類；アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、4-ニトロアニリン、2,6-ジメチルアニリン、2,6-ジイソプロピルアニリン、ジフェニルアミン、トリフェニルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミン類を挙げることができる。

【0195】含窒素化合物(β)としては、例えば、エチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N'-テトラキス(2-ヒドロキシプロピル)エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、1,3-ビス〔1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル〕ベンゼンテトラメチレンジアミ

ン、ヘキサメチレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2-(3-アミノフェニル)-2-(4-アミノフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4-アミノフェニル)-2-(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 4-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 3-ビス[1-(4-アミノフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、ビス(2-ジメチルアミノエチル)エーテル、ビス(2-ジエチルアミノエチル)エーテル等を挙げることができる。含窒素化合物(γ)としては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリアリルアミン、2-ジメチルアミノエチルアクリルアミドの重合体等を挙げることができる。前記4級アンモニウムヒドロキシド化合物としては、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラ-n-ブチルアンモニウムヒドロキシド等を挙げることができる。

【0196】前記アミド基含有化合物としては、例えば、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-オクチルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-ノニルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジ-n-デシルアミン、N-t-ブトキシカルボニルジシクロヘキシルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1-アダマンチルアミン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-N-メチル-1-アダマンチルアミン、N-t-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N', N'-テトラ-t-ブトキシカルボニルヘキサメチレンジアミン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1, 7-ジアミノヘプタン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1, 8-ジアミノオクタン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1, 9-ジアミノノナン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1, 10-ジアミノデカン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-1, 12-ジアミノドデカン、N, N'-ジ-t-ブトキシカルボニル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、N-t-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-メチルベンズイミダゾール、N-t-ブトキシカルボニル-2-フェニルベンズイミダゾール等のN-t-ブトキシカルボニル基含有アミノ化合物のほか、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メ

チルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド、ピロリドン、N-メチルピロリドン等を挙げることができる。

【0197】前記ウレア化合物としては、例えば、尿素、メチルウレア、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア、1, 1, 3, 3-テトラメチルウレア、1, 3-ジフェニルウレア、トリ-n-ブチルチオウレア等を挙げることができる。前記含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール、ベンズイミダゾール、2-フェニルベンズイミダゾール等のイミダゾール類；ピリジン、2-メチルピリジン、4-メチルピリジン、2-エチルピリジン、4-エチルピリジン、2-フェニルピリジン、4-フェニルピリジン、2-メチル-4-フェニルピリジン、ニコチン、ニコチン酸、ニコチン酸アミド、キノリン、4-ヒドロキシキノリン、8-オキシキノリン、アクリジン等のピリジン類；ピペラジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン等のピペラジン類のほか、ピラジン、ピラゾール、ピリダジン、キノザリン、プリン、ピロリジン、ペリリジン、3-ペリリジノ-1, 2-プロパンジオール、モルホリン、4-メチルモルホリン、1, 4-ジメチルピペラジン、1, 4-ジアザビシクロ[2. 2. 2]オクタン等を挙げることができる。

【0198】これらの酸拡散制御剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。酸拡散制御剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、15重量部以下、好ましくは10重量部以下、さらに好ましくは5重量部以下である。この場合、酸拡散制御剤の配合量が15重量部を超えると、レジストとしての感度や露光部の現像性が低下する傾向がある。なお、酸拡散制御剤の配合量が0.001重量部未満であると、プロセス条件によっては、レジストとしてのパターン形状や寸法忠実度が低下するおそれがある。

【0199】また、本発明の感光放射線性樹脂組成物には、ドライエッチング耐性、パターン形状、基板との接着性等をさらに改善する作用を示す添加剤を配合することができ、該添加剤は酸解離性基を有することができる。このような添加剤としては、例えば、アダマンタン-1-カルボン酸-t-ブチル、アダマンタン-1-カルボン酸-t-ブトキシカルボニルメチル、アダマンタン-1-カルボン酸α-ブチロラクトンエステル、アダマンタン-1, 3-ジカルボン酸ジ-t-ブチル、アダマンタン-1-酢酸-t-ブチル、アダマンタン-1-酢酸-t-ブトキシカルボニルメチル、アダマンタン-1, 3-ジ酢酸ジ-t-ブチル、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(アダマンタン-1-イルカルボニルオキシ)ヘキサン等のアダマンタン誘導体類；デオキシコール酸-t-ブチル、デオキシコール酸-t-ブトキシカルボニルメチル、

デオキシコール酸 2-エトキシエチル、デオキシコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、デオキシコール酸 3-オキシシクロヘキシル、デオキシコール酸テトラヒドロピラニル、デオキシコール酸メバロノラクトンエステル等のデオキシコール酸エステル類；リトコール酸 t-ブチル、リトコール酸 t-ブトキシカルボニルメチル、リトコール酸 2-エトキシエチル、リトコール酸 2-シクロヘキシルオキシエチル、リトコール酸 3-オキシシクロヘキシル、リトコール酸テトラヒドロピラニル、リトコール酸メバロノラクトンエステル等のリトコ

ール酸エステル類；アジピン酸ジメチル、アジピン酸ジエチル、アジピン酸時プロピル、アジピン酸ジ n-ブチル、アジピン酸ジ t-ブチル等のアルキルカルボン酸エステル類；等を挙げることができる。

【0200】これらの添加剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記添加剤の配合量は、樹脂(A)100重量部に対して、通常、50重量部以下、好ましくは30重量部以下である。この場合、該添加剤の配合量が50重量部を超えると、レジストとしての耐熱性が低下する傾向がある。

【0201】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、塗布性、現像性等を改良する作用を示す界面活性剤を配合することができる。前記界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン n-オクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン n-ノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のノニオン系界面

活性剤のほか、以下商品名で、KP341 (信越化学工業(株)製)、ポリフローNo. 75, 同No. 95 (共栄社化学(株)製)、エフトップEF301, 同EF303, 同EF352 (トーケムプロダクツ(株)製)、メガファックスF171, 同F173 (大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430, 同FC431 (住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710, サーフロンS-382, 同SC-101, 同SC-102, 同SC-103, 同SC-104, 同SC-105, 同SC-106 (旭硝子(株)製)等を挙げることができる。これらの界面活性剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。前記界面活性剤の配合量は、樹脂(A)と酸発生剤(B)との合計100重量部に対して、通常、2重量部以下である。

【0202】また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、感度等を改良する作用を示す増感剤を配合することができる。好ましい増感剤としては、例えば、カルバゾール類、ベンゾフェノン類、ローズベンガル類、アントラセン類、フェノール類等を挙げることができる。これらの増感剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。増感剤の配合量は、樹脂(A)100

重量部当り、好ましくは50重量部以下である。さらに、前記以外の添加剤としては、ハレーション防止剤、接着助剤、保存安定化剤、消泡剤等を挙げることができる。

【0203】組成物溶液の調製

本発明の感放射線性樹脂組成物は、普通、その使用に際して、全固形分濃度が、通常、3~50重量%、好ましくは5~25重量%となるように、溶剤に溶解したのち、例えば孔径0.2μm程度のフィルターでろ過することによって、組成物溶液として調製される。前記組成物溶液の調製に使用される溶剤としては、例えば、2-ブタノン、2-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、2-ヘキサノン、4-メチル-2-ペンタノン、3-メチル-2-ペンタノン、3,3-ジメチル-2-ブタノン、2-ヘプタノン、2-オクタノン等の直鎖状もしくは分岐状のケトン類；シクロペンタノン、3-メチルシクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メチルシクロヘキサノン、2,6-ジメチルシクロヘキサノン、イソホロン等の環状のケトン類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ n-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ i-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ n-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ i-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ sec-ブチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノ t-ブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 n-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸 i-プロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸 n-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 i-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 sec-ブチル、2-ヒドロキシプロピオン酸 t-ブチル等の2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類；3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等の3-アルコキシプロピオン酸アルキル類のほか、

【0204】n-プロピルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ n-プロピルエーテル、エチレングリコールモノ n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジ n-プロピルエーテル、ジエチレングリコールジ n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート

ト、エチレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ-*n*-プロピルエーテル、トルエン、キシレン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸メチル、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルプロピオネート、3-メチル-3-メトキシブチルブチレート、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、*N*-メチルピロリドン、*N*, *N*-ジメチルホルムアミド、*N*, *N*-ジメチルアセトアミド、ベンジルエチルエーテル、ジ-*n*-ヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、カプロン酸、カプリル酸、1-オクタノール、1-ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、しゅう酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ -ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン等を挙げることができる。

【0205】これらの溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができるが、中でも、直鎖状もしくは分岐状のケトン類、環状のケトン類、プロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類、2-ヒドロキシプロピオン酸アルキル類、3-アルコキシプロピオン酸アルキル類、 γ -ブチロラクトン等が好ましい。

【0206】レジストパターンの形成方法

本発明の感放射線性樹脂組成物は、特に化学増幅型レジストとして有用である。前記化学増幅型レジストにおいては、露光により酸発生剤(B)から発生した酸の作用によって、樹脂(A)中の酸解離性基が解離して、カルボキシル基を生じ、その結果、レジストの露光部のアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり、該露光部がアルカリ現像液によって溶解、除去されることにより、ポジ型のレジストパターンが得られる。本発明の感放射線性樹脂組成物からレジストパターンを形成する際には、組成物溶液を、回転塗布、流延塗布、ロール塗布、スプレー塗布等の適宜の塗布手段によって、例えば、シリコンウエハー、アルミニウムで被覆されたウエハー等の基板上に塗布することにより、レジスト被膜を形成し、場合により予め加熱処理(以下、「PB」という。)を行ったのち、所定のレジストパターンを形成するように該レジスト被膜に露光する。その際に使用される放射線としては、例えば、紫外線、KrFエキシマレーザー(波長248nm)、ArFエキシマレーザー(波長193nm)、F₂エキシマレーザー(波長157nm)、EUV(極紫外線、波長13nm等)等の遠紫外線、電子線等の荷電粒子線、シンクロトロン放射線等のX線を適宜選択して使用することができるが、これらのうち遠紫外

線、電子線が好ましい。また、露光量等の露光条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成、各添加剤の種類等に依じて、適宜選定される。本発明においては、高精度の微細パターンを安定して形成するために、露光後に加熱処理(以下、「PEB」という。)を行うことが好ましい。このPEBにより、樹脂(A)中の酸解離性基の解離反応が円滑に進行する。PEBの加熱条件は、感放射線性樹脂組成物の配合組成によって変わるが、通常、30~200℃、好ましくは50~170℃である。

【0207】本発明においては、感放射線性樹脂組成物の潜在能力を最大限に引き出すため、例えば特公平6-12452号公報等に開示されているように、使用される基板上に有機系あるいは無機系の反射防止膜を形成しておくこともでき、また環境雰囲気中に含まれる塩基性不純物等の影響を防止するため、例えば特開平5-188598号公報等に開示されているように、レジスト被膜上に保護膜を設けることもでき、あるいはこれらの技術を併用することもできる。次いで、露光されたレジスト被膜を現像することにより、所定のレジストパターンを形成する。現像に使用される現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、けい酸ナトリウム、メタけい酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、エチルジメチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、コリン、1, 8-ジアザビシクロ-[5. 4. 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ-[4. 3. 0]-5-ノネン等のアルカリ性化合物の少なくとも1種を溶解したアルカリ性水溶液が好ましい。前記アルカリ性水溶液の濃度は、通常、10重量%以下である。この場合、アルカリ性水溶液の濃度が10重量%を超えると、非露光部も現像液に溶解するおそれがあり好ましくない。

【0208】また、前記アルカリ性水溶液からなる現像液には、有機溶媒を添加することもできる。前記有機溶媒としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*i*-ブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、3-メチルシクロペンタノン、2, 6-ジメチルシクロヘキサノン等の直鎖状、分岐状もしくは環状のケトン類；メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、*i*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*t*-ブチルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、1, 4-ヘキサジオール、1, 4-ヘキサジメチロール等のアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-アミル等のエステル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類や、フェノール、アセトニルアセトン、ジメチルホルムアミド等を挙げることができる。これらの有機溶媒は、単独

でまたは2種以上を混合して使用することができる。有機溶媒の使用量は、アルカリ性水溶液に対して、100容量%以下が好ましい。この場合、有機溶媒の使用量が100容量%を超えると、現像性が低下して、露光部の現像残りが多くなるおそれがある。また、アルカリ性水溶液からなる現像液には、界面活性剤等を適量添加することもできる。なお、アルカリ性水溶液からなる現像液で現像したのちは、一般に、水で洗浄して乾燥する。

【0209】

【発明の実施の形態】以下、実施例を挙げて、本発明の10 実施の形態をさらに具体的に説明する。但し、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものではない。ここで、部は、特記しない限り重量基準である。実施例および比較例における各測定・評価は、下記の要領で行った。

Mw：東ソー（株）製GPCカラム（G2000HXL 2本、G3000HXL 1本、G4000HXL 1本）を用い、流量1.0ミリリットル/分、溶出溶媒テトラヒドロフラン、カラム温度40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするゲルパーミエーションクロマトグ20 ラフィー（GPC）により測定した。

放射線透過率：組成物溶液を石英ガラス上にスピンコートにより塗布し、130℃に保持したホットプレート上で60秒間PBを行って形成した膜厚0.34μmのレジスト被膜について、波長193nmにおける吸光度から、放射線透過率を算出して、遠紫外線領域における透明性の尺度とした。

【0210】感度：ウエハー表面に膜厚820ÅのARC25（ブルワー・サイエンス（BrewerScience）社製）膜を形成したシリコンウエハー（ARC25）を用い、各組成物溶液を、基板上にスピンコートにより塗布し、ホットプレート上にて、表2に示す条件でPBを行って形成した膜厚0.34μmのレジスト被膜に、ニコン製ArFエキシマレーザー露光装置（開口数0.55）を用い、マスクパターンを介して、ArFエキシマレーザーを露光した。その後、表2に示す条件でPEBを行ったのち、2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液により、25℃で60秒間現像し、水洗し、乾燥して、ポジ型のレジストパターンを形成した。このとき、線幅0.16μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）を1対1の線幅に形成する露光量を最適露光量とし、この最適露光量を感度とした。

解像度：最適露光量で解像される最小のレジストパターンの寸法を、解像度とした。

【0211】ドライエッチング耐性：組成物溶液をシリコンウエハー上にスピンコートにより塗布し、乾燥して形成した膜厚0.5μmのレジスト被膜に対して、PMT社製ドライエッチング装置（Pinnacle8000）を用い、エッチングガスをCF₄とし、ガス流量75scc 50

m、圧力2.5mTorr、出力2,500Wの条件でドライエッチングを行って、エッチング速度を測定し、比較例1に使用した樹脂からなる被膜のエッチング速度に対する相対値により、相対エッチング速度を評価した。エッチング速度が小さいほど、ドライエッチング耐性に優れることを意味する。

パターン形状：線幅0.16μmのライン・アンド・スペースパターン（1L1S）の方形状断面の下辺寸法Lbと上辺寸法Laとを走査型電子顕微鏡により測定し、0.85≤La/Lb≤1を満足し、かつパターン形状が裾を引いていない場合を、パターン形状が“良好”とした。

現像欠陥：現像欠陥は、ケー・エル・エー・テンコール（株）製欠陥検査装置により、露光領域における寸法0.15μm以上の現像欠陥の数を検査した。現像欠陥の数の検査は、アレイモードで観察して、比較イメージとピクセル単位の重ね合わせによって生じる差異から抽出されるクラスターおよびアングラスタの欠陥数を検出することにより行った。

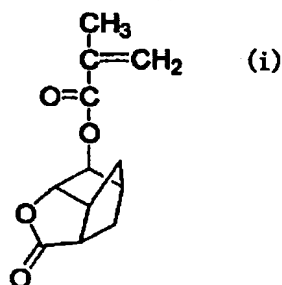
【0212】合成例1

α-トリフルオロメチルアクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル18.03g（15モル%）、メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル34.19g（35モル%）、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル24.63g（25モル%）、下記式（i）で表される単量体（以下、「単量体（i）」という。）23.16g（25モル%）を2-ブタノン200gに溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル3.84gを添加した単量体溶液を準備した。別に、2-ブタノン100gを入れた1,000ミリリットルの三口フラスコを30分間窒素パージしたのち、攪拌しながら80℃に加熱して、前記単量体溶液を滴下漏斗を用い、10ミリリットル/5分速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点とし、重合を5時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、ろ別した白色粉末をメタノール400gと混合する洗浄操作を2回行ったのち、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末状の樹脂64g（収率64重量%）を得た。この樹脂は、Mwが10,200であり、α-トリフルオロメチルアクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル、メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルおよび単量体（i）に由来する各繰返し単位の含有率が14.2/32.6/25.3/27.9（モル%）の共重合体であった。この樹脂を樹脂（A-I）とする。

【0213】

【化24】

77



【0214】合成例2

α-トリフルオロメチルアクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イル18.37g (15モル%)、メタクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イル35.20g (35モル%)、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル23.93g (25モル%)、単量体 (i) 22.50g (25モル%) を2-ブタノン200gに溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル3.73gを添加した単量体溶液を準備した。別に、2-ブタノン100gを入れた1,000ミリリットルの三口フラスコを30分間窒素パージしたのち、攪拌しながら80℃に加熱して、前記単量体溶液を滴下漏斗を用い、10ミリリットル/5分速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点とし、重合を5時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、ろ別した白色粉末をメタノール400gと混合する洗浄操作を2回行ったのち、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末状の樹脂66g (収率66重量%)を得た。この樹脂は、Mwが9,800であり、α-トリフルオロメチルアクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イル、メタクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イル、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルおよび単量体 (i) に由来する各繰返し単位の含有率が14.6/32.3/24.9/28.2 (モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-2) とする。

【0215】合成例3

α-トリフルオロメチルアクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イル18.74g (15モル%)、メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル33.89g (35モル%)、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル24.41g (25モル%)、単量体 (i) 22.98g (25モル%) を2-ブタノン200gに溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル3.80gを添加した単量体溶液を準備した。別に、2-ブタノン100gを入れた1,000ミリリットルの三口フラスコを30分間窒素パージしたのち、攪拌しながら80℃に加熱して、前記単量体溶液を滴下漏斗を用い、10ミリリットル/5分速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点とし、重合を5時間実施した。重合終了

78

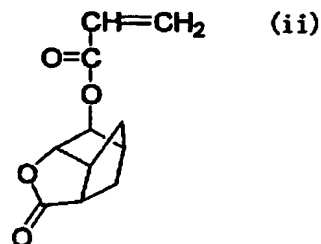
後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、ろ別した白色粉末をメタノール400gと混合する洗浄操作を2回行ったのち、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末状の樹脂68g (収率68重量%)を得た。この樹脂は、Mwが9,900であり、α-トリフルオロメチルアクリル酸2-エチルアダマンタン-2-イル、メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルおよび単量体 (i) に由来する各繰返し単位の含有率が14.3/33.1/25.1/27.5 (モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-3) とする。

【0216】合成例4

1,000ミリリットルの三口フラスコに、α-トリフルオロメチルアクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル39.71g (30モル%)、下記式 (ii) で表される化合物 (以下、「単量体 (ii)」という。) 38.23g (40モル%)、下記式 (iii) で表される化合物 (以下、「単量体 (iii)」という。) 15.30g (15モル%)、無水マレイン酸6.75g (15モル%)、2-ブタノン200g、アゾビスイソ吉草酸メチル8.91gを入れて、30分間窒素パージした。その後、反応溶液を攪拌しながら80℃に加熱し、重合を5時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、n-ヘプタン2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、ろ別した白色粉末をi-プロパノール400gと混合する洗浄操作を2回行ったのち、ろ別し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末状の樹脂77g (収率77重量%)を得た。この樹脂は、Mwが6,200であり、α-トリフルオロメチルアクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル、単量体 (ii)、単量体 (iii) および無水マレイン酸に由来する各繰返し単位の含有率が29.8/41.2/14.6/14.4 (モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂 (A-4) とする。

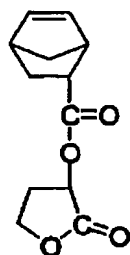
【0217】

【化25】



【0218】

【化26】



(iii)

【0219】合成例5

メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル50.55g (50モル%)、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イル25.49g (25モル%)、単量体(i)23.97g (25モル%)を2-ブタノン200gに溶解し、さらにアゾビスイソ吉草酸メチル3.97gを添加した単量体溶液を準備した。別に、2-ブタノン100gを入れた1,000ミリリットルの三口フラスコを30分間窒素パージしたのち、攪拌しながら80℃に加熱して、前記単量体溶液を滴下漏斗を用い、10ミリリットル/5分速度で滴下した。滴下開始時を重合開始時点とし、重合を5時間実施した。重合終了後、反応溶液を水冷して30℃以下に冷却したのち、メタノール2,000g中へ投入し、析出した白色粉末をろ別した。その後、ろ別した白色粉末をメタノール400gと混合する洗浄操作を2回行ったのち、ろ別

し、50℃にて17時間乾燥して、白色粉末状の樹脂74g (収率74重量%)を得た。この樹脂は、Mwが9,800であり、メタクリル酸2-メチルアダマンタン-2-イル、メタクリル酸3-ヒドロキシアダマンタン-1-イルおよび単量体(i)に由来する各繰返し単位の含有率が45.2:25.6:29.2 (モル%)の共重合体であった。この樹脂を樹脂(a-1)とする。

【0220】実施例1～4および比較例1

表1に示す成分からなる各組成物溶液について、各種評価を行った。評価結果を表3に示す。表1における樹脂(A-1)～(A-4)および樹脂(a-1)以外の成分は以下のとおりである。

酸発生剤(B)

B-1: 1-(4-n-ブトキシナフチル)テトラヒドロチオフェニウムノナフルオロ-n-ブタンスルホネート
酸拡散制御剤(C)

C-1: 2-フェニルベンズイミダゾール

溶剤(E)

E-1: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

【0221】

【表1】

表 1

	樹脂 (部)	酸発生剤(B) (部)	酸拡散制御剤(C) (部)	溶剤 (部)
実施例1	A-1 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.3)	E-1 (600)
実施例2	A-2 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.3)	E-1 (600)
実施例3	A-3 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.3)	E-1 (600)
実施例4	A-4 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.3)	E-1 (600)
比較例1	a-1 (100)	B-1 (5)	C-1 (0.3)	E-1 (600)

【0222】

【表2】

表 2

	レジスト被膜 の膜厚 (μm)	基板の種類	P B		PEB	
			温度(℃)	時間(秒)	温度(℃)	時間(秒)
実施例1	0.34	ARC25	130	90	130	90
実施例2	0.34	ARC25	130	90	100	90
実施例3	0.34	ARC25	130	90	110	90
実施例4	0.34	ARC25	130	90	130	90
比較例1	0.34	ARC25	130	90	130	90

【0223】

【表3】

表 3

	放射線透過率(193nm)(%)	感 度(J/m ²)	解像度(μm)	ドライエッチング耐性	パターン形状	現像欠陥
実施例1	71	249	0.13	1.0	良好	0
実施例2	72	252	0.13	1.0	良好	0
実施例3	74	251	0.13	1.0	良好	0
実施例4	70	248	0.13	0.9	良好	0
比較例1	70	224	0.13	1.0	良好	526

【0224】

【発明の効果】本発明の感放射線性樹脂組成物は、活性光線、例えばKrFエキシマレーザー（波長248nm）あるいはArFエキシマレーザー（波長193nm）に代表される遠紫外線に感応する化学増幅型レジストとして、放射線に対する透明性が高く、解像度が優れ

ており、感度、ドライエッチング耐性、裾形状を含めたパターン形状も良好で、エッチング後のパターンのガタツキが少なく、また基板に対する接着性及びも良好であるとともに、現像欠陥が極めて少ないという特徴を有しており、今後ますます微細化が進行すると予想される集積回路素子の製造に極めて好適に使用できる。

フロントページの続き

(72)発明者 小林 英一

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 下川 努

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA03 AA04 AA09
AB16 AC04 AC08 AD03 BE00
BE10 BG00 CB14 CB41 FA17
4J100 AL08P AL08Q BA11Q BB18P
BC09P BC53Q BC84Q

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.